

Frankfurt 9m 1969

R. Tischer

1969

Absorption und Elektroabsorption von trigonalem Selen
im Bereich der Absorptionskante

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

R o l a n d F i s c h e r

aus Aussig

Frankfurt am Main

Oktober 1969

Gedruckt mit Genehmigung der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Frankfurt am Main

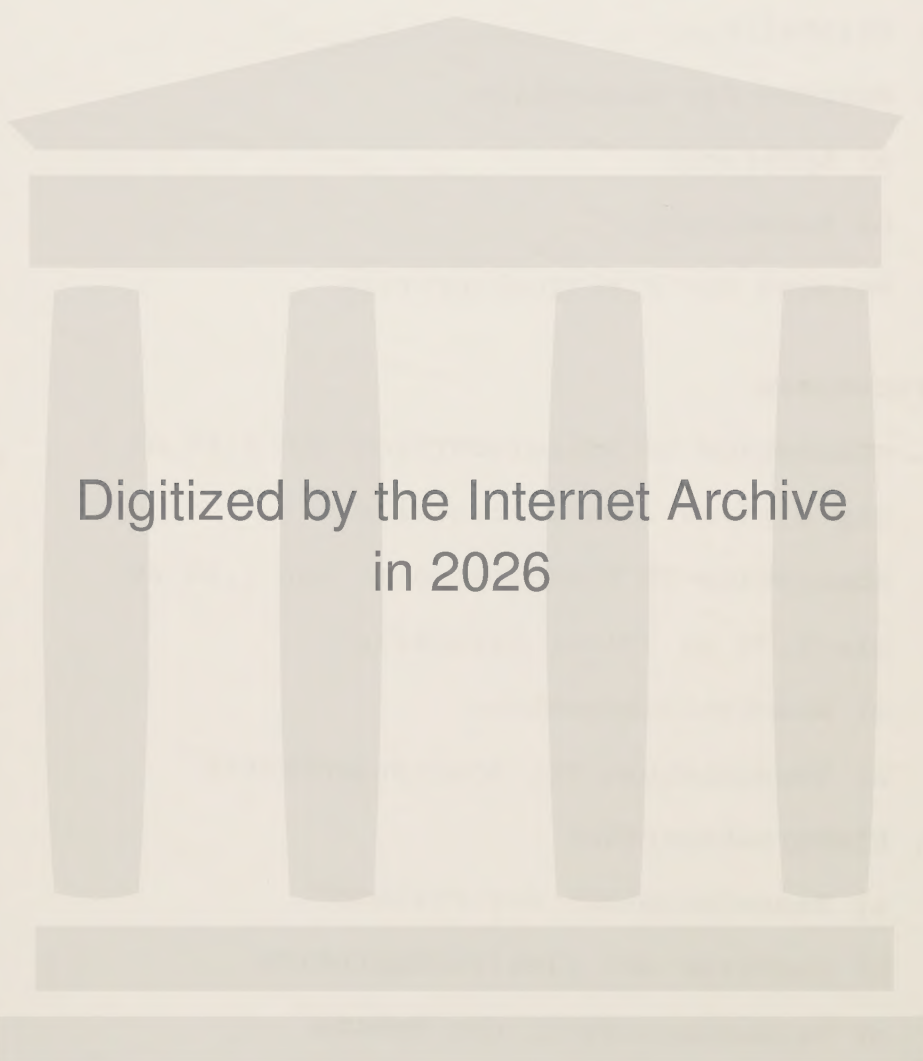


Dekan:	Prof. Dr. G. Schneider
Erster Berichterstatter:	Prof. Dr. H. J. Oueisser
Zweiter Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Martienssen
Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 1969	

I n h a l t

Seite:

A. Einleitung	1
Zusammenfassung	5
B. Durchführung der Versuche	7
1. Kristalle	7
2. Messung der Absorption	8
a) Apparatur	8
b) Auswertung	10
3. Messung der Elektroabsorption	10
C. Ergebnisse	13
1. Absorption im Energiebereich von 1,85 eV bis 2,05 eV (dünne Kristalle)	13
2. Absorption im Energiebereich von 1,84 eV bis 1,90 eV (dicke Kristalle)	14
a) Absorptionsspektren	14
b) Verschiebung der Absorptionskante	16
3. Elektroabsorption	16
a) Besonderheiten der Messung	16
b) Spektren der Elektroabsorption	18
c) Feldabhängigkeit der Maxima	19
D. Deutung	20
1. Absorption im Energiebereich von 1,85 eV bis 2,05 eV	20
2. Absorption im Energiebereich von 1,84 eV bis 1,90 eV	22



Digitized by the Internet Archive
in 2026

	Seite:
D. 2. a) Einige Formeln der Theorie	23
b) Tabelle der indirekten Übergänge	25
c) Erste Anpassung	26
d) Anpassung der vollständigen Kurve von Gl. (4)	28
e) Tabelle der berechneten indirekten Übergänge	29
f) Verschiebung der Absorptionskante	30
3. Elektroabsorption	31
a) Die Wirkung des elektrischen Feldes	31
b) Diskussion	32
4. Absorption und Lumineszenz	36
5. Diskussion zweier anderer Modelle	39
Literaturverzeichnis	41
Verzeichnis der Bilder	44

Teile der Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- 1) Proc. International Conference on the Physics
of Semiconductors, Band 1, S. 175, Moskau 1968
- 2) phys. stat. sol. 31, K139 (1969)

A. Einleitung

Trigonales Selen ist ein Halbleiter. Seine optischen Eigenschaften lassen auf einen Bandabstand von etwa 2 eV schließen (1). Die Absorptionskante liegt also im sichtbaren Teil des Spektrums - im Roten - und kann mit sichtbarem Licht ausgemessen werden. Daraus folgt zum Beispiel, daß die Photoleitung des Selen schon mit rotem Licht angeregt werden kann - eine Eigenschaft, die technisch bereits in großem Umfang ausgenützt wird (Selen-Photoelement, Xerox-Kopierverfahren).

Diese günstigen Umstände - das technische Interesse und die einfache Spektroskopie im sichtbaren Licht - stellen Selen in die Reihe der klassischen Elementhalbleiter Germanium und Silizium. Im Gegensatz zu diesen aber können Selen-Einkristalle genügender Perfektion nicht in handlichen Stücken aus der Schmelze gezogen werden, sondern nur aus der Gasphase in Form kleiner und dünner Plättchen (Maße etwa: $2 \times 4 \times 0,05 \text{ mm}^3$). Außerdem ist es bisher noch nicht gelungen, Selen kontrolliert zu dotieren (zum Beispiel (15)): Trigonales Selen ist bisher ausschließlich p-leitend gefunden worden (1). Die Herkunft der Akzeptorniveaus, welche diese p-Leitung verursachen, ist noch nicht aufgeklärt.

Wegen dieser Schwierigkeiten ist zum Beispiel noch immer unklar, ob Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum in der Brillouin-Zone des Selen an derselben Stelle liegen oder nicht, ob also Selen ein direkter oder indirekter Halbleiter ist. Ältere Berechnungen der Bandstruktur (2) erklären Selen zum direkten Halbleiter, schließen aber die andere Möglichkeit nicht aus, weil die errechneten Bänder sehr flach ver-

laufen: Schon eine kleine Korrektur könnte das Bild völlig ändern.

Dagegen weisen neuere Rechnungen (3) auf eine indirekte Absorptionskante hin. Das Argument der flachen Bänder gilt aber hier genauso, wenn auch in der anderen Richtung.

Schon viele Meßmethoden der Spektroskopie sind auf Selen angewendet worden, um diese Frage zu beantworten. Es liegen Messungen der Absorption (4,5), der Reflexion (6,7,8) und der Elektroreflexion (9) vor. Sie unterscheiden sich jedoch noch durch die Art der verwendeten Kristalle - diese können aus der Schmelze oder aus der Gasphase gezogen sein - und durch die erreichten tiefen Temperaturen.

Das Absorptionsspektrum wurde bei Helium-Temperatur bisher nur von Kristallen aufgenommen, die aus der Schmelze gezogen worden waren (4): Das Spektrum bei Polarisation des Lichts senkrecht zur c-Achse des Selens ($E \perp c$) wird als Urbach-Ausläufer (10) einer exzitonischen Absorption gedeutet; das Spektrum für $E \parallel c$ weist einzelne Knicke auf und wird auf indirekte Übergänge mit der charakteristischen Energie 1,82 eV zurückgeführt. Beide Absorptionskanten besitzen einen negativen Temperaturkoeffizienten, verschieben sich also mit steigender Temperatur zu niedrigerer Energie.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Bestimmung des Absorptionsspektrums dünner Kristalle und über die Messung von Absorption und Elektroabsorption relativ dicker Proben: Dünne Kristalle erlauben es, bis zu hohen Absorptionskoeffizienten zu messen, zeigen aber im Bereich kleiner Absorption keiner-

lei Struktur - welche wiederum bei dicken Kristallen gut zum Vorschein kommt.- Die Selenproben sind alle aus der Dampfphase gezogen worden. Absorption und Elektroabsorption konnten bis zu Temperaturen abgepumpten Heliums verfolgt werden.

Reflexionsmessungen bei Temperaturen zwischen flüssigem Stickstoff und flüssigem Wasserstoff (7,8) ergaben in der Nähe der Fundamentalabsorption eine starke Oszillation des Reflexionsvermögens, die als Anregung eines direkten Exzitons gedeutet wird. Man kann also erwarten, daß das Absorptionsspektrum dünner Kristalle zu Beginn der Kante ein typisches Exzitonenmaximum aufweist (vgl. zum Beispiel Messungen an Germanium und Galliumarsenid (11)). Das Ergebnis entspricht durchaus den Erwartungen; es ist gleichzeitig ein zusätzlicher Beweis dafür, daß die Coulomb-Wechselwirkung von Elektron und Defektelektron bei den Energiezuständen des Selens eine große Rolle spielt.

Bei dicken Kristallen und tiefer Temperatur wurde eine Gliederung der Absorptionskante in drei, bzw. vier, Stufen gefunden, die leicht als indirekte Anregung eines Exzitons mit Hilfe verschiedener Phononen gedeutet werden kann. Die Form der Absorptionskurve ist aber nur eine notwendige Bedingung für solche indirekten Übergänge: Ähnliche Absorptionskanten findet man auch, wenn statt Phononen Störniveaus angeregt werden (12). Für eine eindeutige Aussage sind also noch zusätzliche Messungen notwendig. Es wurde daraufhin untersucht, wie sich die Absorption bei einer Änderung der Temperatur verhält. Das Ergebnis spricht eindeutig dafür, daß nicht Störstellen, sondern Gitterschwingungen an den Übergängen betei-

ligt sind.

Die Elektroabsorption ergab zusätzlich eine schöne Bestätigung der Absorptionsspektren und wird weiter unten auf ihre Ursachen hin untersucht.

Zum Schluß wird gezeigt, daß ein enger Zusammenhang zwischen dem bereits bekannten Lumineszenzspektrum (13,14,15) und der hier behandelten Absorptionskante besteht, daß sich also auch die Selen-Lumineszenz im Rahmen dieses Bildes deuten läßt.

Zusammenfassung

Diese Arbeit berichtet über Messungen der Absorption und der Elektroabsorption von trigonalen Selen-Einkristallen bei tiefer Temperatur ($4,2^{\circ}\text{K}$) im Bereich der Fundamentalabsorption des Selens. Der Absorptionskoeffizient eines sehr dünnen Kristalls ($10\ \mu$) konnte bis $2,05\ \text{eV}$ aufgenommen werden. Das Spektrum bei Polarisation des Lichts senkrecht zur c-Achse des Selens ($E \perp c$) zeigt zu Beginn der Absorptionskante ein deutliches Maximum, das auf die Anregung eines direkten Exzitons zurückgeführt wird. Dieser Übergang ist für $E \parallel c$ verboten.

Die Absorptionskurven dicker Kristalle lassen zu Beginn der Kante beträchtliche Feinheiten in Form von Absorptionsstufen erkennen, die für $E \parallel c$ - bedingt auch für $E \perp c$ - als indirekte Anregung eines Exzitons mit Hilfe mehrerer Phononen gedeutet werden; diese Deutung wird durch den Temperaturverlauf des Absorptionsspektrums $E \parallel c$ nahegelegt. Die theoretische Formel für den Absorptionskoeffizienten bei indirekten Übergängen kann erfolgreich angepaßt werden.

Die Spektren der Elektroabsorption bringen eine Bestätigung der Stufenstruktur in der Absorptionskante, zeigen aber noch zusätzliche Feinheiten, die in der Deutung näher besprochen werden.

Zum Schluß wird gezeigt, daß sich mit diesem Modell der indirekten Anregung eines Exzitons auch das schon bekannte Lumineszenzspektrum des Selens deuten läßt: Bei tiefer Temperatur müssen sowohl bei der Anregung als auch beim Zerfall des indirekten Exzitons Phononen erzeugt werden. Jeder Absorptions-

stufe entspricht so eine Lumineszenzlinie, welche auf der Energieskala um die zweifache Phononenenergie tiefer liegt. Auf diese Weise kann, noch mit Hilfe eines Akzeptorniveaus, das gesamte Lumineszenzspektrum erklärt werden.

B. Durchführung der Versuche

1. Kristalle

Die verwendeten trigonalen Kristalle sind nach dem üblichen Verfahren (16) aus der Gasphase gezogen worden. In der Regel wächst Selen dann einkristallin in der Form sechskantiger Hohlnadeln, welche sich aber für Absorptionsmessungen nicht verwenden lassen. Um das Wachstum von brauchbaren Plättchen zu begünstigen, wurde der Selenschmelze Thalliumchlorid zugesetzt. Selenplättchen anderer Herkunft⁺⁾ wurden ebenfalls untersucht; sie waren ohne TlCl-Dotierung der Schmelze entstanden, zeigten aber denselben Absorptionsverlauf und dieselbe Lumineszenz. Man kann daraus schließen, daß die Dotierung der Schmelze die Dotierung der Kristalle nicht beeinflußt. Qualitativ erkennt man das daran, daß das der Schmelze zugesetzte TlCl sich in Form kleiner Kristalle neben der Kristallisationszone des Selens niederschlägt. Selen scheint sich also durch Kristallisation zu reinigen.

Selenplättchen, welche auf diese Weise erhalten werden, sind zwischen 10 μ und 500 μ dick und besitzen zwei parallele oder schwach keilförmige Oberflächen. Die kristallografische c-Achse liegt - auch bei Hohlnadeln - immer in einer Oberflächenebene, bei schwach keilförmigen Kristallen steht sie außerdem noch senkrecht auf dem Gradienten der Kristalldicke.

⁺⁾ Für diese Kristalle, besonders für den 10 μ dicken Kristall, dessen Spektrum im Bild 3 zu sehen ist, möchte ich Herrn Dr. G. Weiser vom zweiten Lehrstuhl des phys. Instituts der Universität Marburg herzlich danken.

Die Oberflächen sind auch unter dem Mikroskop noch als so glatt und eben zu erkennen, daß eine Bearbeitung nur geschadet hätte. Die Dickenänderung durch die Keilform kann immer vernachlässigt werden, weil der Monochromatorspalt nur einen schmalen Bereich erfassen kann, in dem die Dicke dann praktisch konstant ist. Die Proben werden zur Messung vorsichtig an einem Ende eingeklemmt, um sie nicht zu verspannen. Ein zuverlässiges, wenn auch qualitatives, Maß für den Grad der Verspannung ist die Lumineszenz der Proben: Nur spannungsfreie Kristalle lumineszieren. Die Lumineszenz verschwindet in der Nähe der Einspannstelle und bei bearbeiteten Kristallen (15).

2. Messung der Absorption

a) Apparatur

Ein Blockdiagramm der Apparatur findet man in Bild 1. Die Proben wurden mit dem vollen Spektrum einer Jod-Wolfram-Lampe bestrahlt. Vor dem Kryostaten wurde das Licht polarisiert und mit einem Zerhacker in Wechsellicht von ungefähr 1 kHz verwandelt. Das durchgehende Licht wurde mit einem Doppel-Gitter-monochromator in erster Ordnung spektral zerlegt und durch einen Photomultiplier mit nachfolgendem Lock-in-Verstärker nachgewiesen.

Die Typen der einzelnen Geräte:

Lampe: Osram 64 340, 6,6 A, 100 W

Monochromator: Spex 1400 Czerny-Turner mit zwei Bausch + Lomb-Gittern: 1200 Striche pro mm, Glanz-Wellenlänge in erster Ordnung: $7\,000\,\overset{\circ}{\text{Å}}$

Photomultiplier: Valvo XP 1002, S20-Kathode oder eine gekühlte Röhre mit S1-Kathode: Valvo 150 CVP.

Lock-in-Verstärker: PAR HR 8.

Die Auflösung des Monochromators betrug - bei offenen Spalten - $8 \text{ \AA}$, also etwa 2,3 meV im interessierenden Bereich. Das Abschneidefilter vor dem Monochromator sollte kurzwelliges Licht fernhalten, das in zweiter Ordnung ein Signal hätte erzeugen können. Es war also eigentlich nicht notwendig, weil Selen selbst ein ausgezeichnetes Abschneidefilter darstellt.

Die Selenkristalle wurden an einem Kupferklotz befestigt und direkt in die Kühlflüssigkeit getaucht: in erster Linie Helium, aber auch Wasserstoff und Stickstoff. Zwischentemperaturen, wie sie zum Beispiel in den Bildern 4 und 5 erscheinen, konnten nach Verdampfen des Heliums durch langsames Aufwärmen des Kupferklotzes "eingestellt" werden. Die Geschwindigkeit des Aufwärmens war zwar klein, jedoch endlich. Daraus ergab sich dann für alle Zwischentemperaturen ein Fehler von $\pm 2^\circ\text{K}$. Die Temperatur wurde mit einem geeichten Kohlewiderstand am Kupferklotz gemessen.

Einige der Spektren wurden nach vertauschter Reihenfolge Monochromator - Kryostat gemessen, die Proben wurden also durch den Spektrografen bestrahlt. Die Spektren änderten sich nicht, es konnte also die bequemere, oben geschilderte Anordnung beibehalten werden.

b) Auswertung

Zur Auswertung wurde im Prinzip die Formel

$$\frac{J}{J_0} = \frac{(1-R)^2 e^{-Kd}}{1-R^2 e^{-2Kd}}$$

angewendet. J_0, J : Intensität des einfallenden und durchgelassenen Lichts; R : Reflexionsvermögen; K : Absorptionskoeffizient; d : Kristalldicke. Diese Formel konnte aber noch stark vereinfacht werden:

1. Der Nenner wurde gleich eins gesetzt. Das ist für große $K \cdot d$ sicherlich erlaubt. Mit den Reflexionsvermögen, die bei Selen im untersuchten Spektralbereich auftreten (R : 0,25 bis 0,40 (7)), ergibt sich: Der relative Fehler in K ist kleiner als 1 %, sofern nur $K \cdot d$ größer als 1,4 ist. Bei allen verwendeten Kristallen liegen die Strukturen bei K -Werten über dieser Grenze.
2. Das Reflexionsvermögen als Funktion der Wellenlänge wurde der Literatur entnommen (7). Der Faktor $(1-R)^2$ beeinflusst jedoch die Struktur der Absorptionskante nicht.
3. Bei allen Proben war ein konstanter Untergrund an Extinktion durch Streuung vorhanden, der von Probe zu Probe variierte. Dieser Untergrund wurde bei der Auswertung abgezogen.

3. Messung der Elektroabsorption

Die Absorptionsapparatur konnte mit wenigen Änderungen für die Messung der Elektroabsorption übernommen werden (Blockdiagramm Bild 2):

Die plättchenförmigen Proben wurden auf einer Seite mit Goldkontakten versehen, die voneinander einen Abstand von 1 mm hatten. Die Kontakte wurden im Vakuum aufgedampft ($p < 10^{-4}$ Torr). In allen Fällen standen die c-Achse des Kristalls, der Wellenvektor des Lichts und das elektrische Feld F aufeinander senkrecht. Weil das elektrische Feld in der Mitte zwischen den Kontakten recht gut homogen ist, wurde nur dieser mittlere Bereich zur Messung ausgenützt.

Wie bei Absorption wurden die Selen-Proben - mit Kontakten und Zuleitungsdrähten - in die Kühlflüssigkeit getaucht. Aus folgenden Gründen war dies meistens abgepumptes Helium:

1. Helium ist unterhalb $2,2^{\circ}\text{K}$ superflüssig, das bedeutet:
Keine Blasen stören die Messung.
2. Superflüssiges Helium leitet die Wärme äußerst gut. Die Joulesche Wärme, die im Kristall entsteht, wird also schnell abgeführt.

Der zweite Punkt war von entscheidender Bedeutung. Das elektrische Feld wurde ohne isolierende Zwischenschicht an die Probe gelegt (solche Zwischenschichten werden z. B. angebracht, wenn die Elektroabsorption an einer Sandwich-Anordnung gemessen wird), erzeugte also immer einen elektrischen Strom und damit Wärme, die schnell abgeleitet werden mußte.

Um die Wärmeentwicklung noch einzuschränken, wurde die Probe durch den Monochromator beleuchtet und nicht mit dem vollen Lampenspektrum. Die Photoleitfähigkeit konnte so ebenfalls klein gehalten werden.- Bei solcher Behandlung hiel-

ten die Proben sogar Feldern von 10^4 V/cm stand.

Der elektronische Teil der Apparatur ist wohl anhand von Bild 2 am leichtesten zu verstehen. Das Referenzsignal wurde diesmal im Lock-in-Verstärker intern erzeugt. Mit einer Wechselspannung gleicher Frequenz, die dem Verstärker entnommen werden konnte, wurde ein elektronischer Schalter angesteuert, welcher im gleichen Rhythmus mit dem Wechselsignal die Spannung eines Gleichstromnetzgerätes ein- und ausschaltete. Die entstehende Rechteckspannung wurde an den Kristall gelegt. Auf diese Weise erhält der Verstärker nur den Feldanteil des Multipliersignals. Dieses Signal war im übrigen immer in Phase mit der angelegten Spannung: Phasendifferenz nur 0 oder π . Die Rechteckspannung hatte zumeist eine Frequenz von 20 Hz oder 200 Hz. Im Bereich dazwischen war das Signal praktisch nicht von der Frequenz abhängig.

C. Ergebnisse

1. Absorption im Energiebereich von 1,85 eV bis 2,05 eV (dünne Kristalle)

Zunächst wurde das Absorptionsspektrum eines $10\ \mu$ dicken Kristalls bei $20,4^\circ\text{K}$ für die beiden Polarisationsrichtungen $E_{||c}$ und $E_{\perp c}$, also für Polarisation des Lichts parallel und senkrecht zur c-Achse des Selens, aufgenommen. Für die Messung wurde der Kristall in flüssigen Wasserstoff getaucht. Er zerbrach leider nach der Messung. Für andere Temperaturen als $20,4^\circ\text{K}$ liegen deshalb keine solchen Spektren vor (Bild 3).

Der Untergrund in den Absorptionsspektren, der durch Streuung verursacht wird, wurde in diesem Fall nicht abgezogen. Als Ordinate ist also der Extinktionskoeffizient aufgetragen, der Absorption und Streuung beschreibt. Weil die Extinktion durch Streuung in einem engen Energiebereich nur schwach von der Wellenlänge abhängt, ist die Struktur der Kurven durch die Absorption allein verursacht.

Die Eigenschaften der beiden Kurven für beide Polarisationsrichtungen:

$E_{\perp c}$:

Der Absorptionskoeffizient beginnt bei 1,90 eV steil anzusteigen und erreicht bei 1,937 eV ein Maximum (a). Bei 1,95 eV beginnt ein zweiter, linearer Anstieg, der bei 1,97 eV eine leichte Ausbuchtung aufweist (b).

$E_{||c}$:

Bis etwa 1,95 eV ist die Absorption nahezu unabhängig von der Energie des Lichts, das oszillatorische Verhalten in diesem Abschnitt ist durch Interferenzen verursacht. Bei 1,95 eV steigt die Absorption linear an und läßt bei 2,015 eV wiederum eine Ausbuchtung erkennen (c).

2. Absorption im Energiebereich von 1,84 eV bis 1,90 eV (dicke Kristalle)

a) Absorptionsspektren

In den Bildern 4 und 5 sind die Absorptionskurven für $E_{||c}$ und $E_{\perp c}$ zu sehen. Alle Kurven der beiden Bilder sind an einem einzigen Kristall aufgenommen worden. Sie sind deshalb gut vergleichbar.

Der Kristall war 220 μ dick und kaum meßbar keilförmig. Für die Messung bei 4,2°K (jeweils Kurve 1) wurde er in flüssiges Helium getaucht. Anschließend wurde das Helium verdampft. Während sich Kristallhalterung - im wesentlichen ein dicker Kupferklotz - und Kristall langsam erwärmten, wurden die übrigen Kurven aufgenommen.

$E_{||c}$ (Bild 4):

Kurve 1 zeigt deutlich vier Stufen: zwei etwa gleich große bei 1,8585 eV und 1,8715 eV, eine sehr steile bei 1,8827 eV und die vierte bei 1,8895 eV. Es wurde nun versucht, diese Stufenstruktur, zumindest aber die beiden ersten Stufen, im Absorptionsverlauf bei den höheren Temperaturen wiederzufinden ohne Rücksicht auf ihre absolute Lage auf der Energie-

skala.- Bei den Kurven 2 und 3 sind diese beiden ersten Stufen noch klar zu erkennen, bei 4 und 5 jedoch werden die Feinheiten undeutlich. Die Bestimmung der Lage der Stufen war deshalb mit relativ großen Meßfehlern behaftet (vgl. Bild 6 und Abschnitt b) dieser Nummer). Die absoluten Werte dieser Abszissenskala gelten also nur für Kurve 1, die anderen Spektren sind so verschoben, daß gleiche Strukturen übereinander liegen. Die eingezeichneten Pfeile sollen diese Skalenänderung andeuten.

E1c (Bild 5):

Diese Kurvenschar ist wie bei E11c durch Verschiebung der Spektren bei höherer Temperatur erhalten worden. Auch hier erkennt man in Kurve 1 vier Stufen, welche, was die Energie ihres Einsatzes angeht, mit den Stufen der entsprechenden Kurve von E11c übereinstimmen. Die erste Stufe ist hier aber deutlich steiler, die zweite und die dritte sind etwa ebenso stark ausgeprägt wie bei E11c. Von der vierten Stufe ist wegen der erreichten Meßgrenze nur der Beginn angedeutet.

Ein Vergleich mit früheren Messungen der Selen-Absorption (4) spricht für die Güte der hier durchgemessenen Proben (Bilder 7 und 8): Alle Meßpunkte liegen unter den älteren Werten; außerdem sind in den älteren Kurven keine Feinheiten zu erkennen.

b) Verschiebung der Absorptionskante

Die Skalenverschiebungen, die notwendig waren, um bei den Absorptionskurven jeweils ähnliche Strukturen übereinanderzulegen, sind in Bild 6 über der Temperatur aufgetragen, zusammen mit den Fehlern, die bei Temperaturmessung und Verschiebung aufgetreten sind.

In das gleiche Diagramm sind auch die Lumineszenzlinien des Selen (13,14) eingetragen. Die Zuordnung der verschiedenen Maxima wurde jedoch gegenüber der Veröffentlichung (14) geändert (15). Es wurde jetzt angenommen, daß

1. Linie 6 (von $4,2^{\circ}\text{K}$) bei $20,4^{\circ}\text{K}$ verschwindet und daß
2. Linie 5 (von $4,2^{\circ}\text{K}$), was die Herkunft angeht, mit Linie 6 (von $20,4^{\circ}\text{K}$) identisch ist -

entsprechend bei höherer Temperatur.- Die Lumineszenz verschiebt sich etwa in gleicher Weise wie unsere Absorptionsstruktur.

Die Steigung dieser $E(T)$ -Kurve, also die differentielle Kantenverschiebung, einschließlich der Verschiebung der Lumineszenz, beträgt $(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-4} \text{ eV/Grad}$ in der Nähe von 100°K - im Gegensatz zu den Messungen anderer Autoren (4); diese fanden einen negativen Temperaturkoeffizienten.

3. Elektroabsorption

a) Besonderheiten der Messung

Die Bilder 9 und 10 geben die Elektroabsorption von Selen bei $E_{||c}$ und $E_{\perp c}$ wieder. Beide Abbildungen enthalten gleich-

zeitig auch die entsprechenden Absorptionskurven, um den Zusammenhang beider Messungen zu zeigen.

Die Elektroabsorption wurde nicht unter denselben Bedingungen aufgenommen wie die Absorption:

1. Beim Aufdampfen der Kontakte können die Proben leicht beschädigt werden. Deshalb wurden andere Kristalle verwendet. Die abgebildeten Kurven stammen - für beide Polarisationsrichtungen - von dem gleichen, 293 μ dicken, Selenplättchen.
2. Die im Kristall entstehende Joulesche Wärme sollte möglichst schnell abgeleitet werden, die Kühlflüssigkeit - Helium - wurde deshalb unter den λ -Punkt abgepumpt. Es ist jedoch nicht zu erwarten, daß sich die physikalischen Eigenschaften des Selens im Bereich von etwa 1,8°K bis 4,2°K ändern (vgl. Bild 6, Kantenverschiebung). Diese Vermutung wurde auch durch eine Messung bei Helium von 1 at bestätigt. Alle Daten aus diesem Temperaturbereich sind also vergleichbar, es ist also erlaubt, die Absorptionskurve von 4,2°K mit dem Spektrum der Elektroabsorption zusammenzustellen.

Bei der Messung, die zu den hier abgebildeten Spektren führte, lag am Kristall eine Rechteckspannung der Frequenz 20 Hz. Beide Kurven sind bei 500 V Spannungsamplitude ($\hat{=}$ 5000 V/cm) aufgezeichnet worden; zusätzliche Feinheiten wurden auch bei kleinerer Spannung nicht sichtbar.

b) Spektren der Elektroabsorption

Für E_{Hc} erhält man drei scharfe Linien bei den Energiewerten 1,8580 eV, 1,8718 eV und bei 1,8834 eV (Bild 9), die dritte ist etwa zehnmal so hoch wie die beiden anderen. Zwischen den Maxima entdeckt man noch einige feinere Strukturen, bei 1,8750 eV sogar eine Erniedrigung der Absorption durch das elektrische Feld.

Es ist erstaunlich, wie gut Absorption und Elektroabsorption zusammenpassen: Die Hauptmaxima des elektrischen Effektes liegen immer an den Stellen größter Steigung der einfachen Absorption. Qualitativ stimmt sogar die Höhe der Linien in Elektroabsorption mit der Steigung der entsprechenden Absorptionskurven überein. Aus diesem Grunde wurde ein weiteres Maximum bei 1,89 eV postuliert - gestrichelt gezeichnet - das der vierten Stufe entsprechen soll. Es wurde nicht gefunden, weil Selen bei dieser Energie nur noch wenig Licht durchläßt. Die Eindringtiefe des Lichts beträgt hier nur noch 30 μ .

Der Zusammenhang der Elektroabsorption mit der Steigung der Absorptionskante wird noch klarer, wenn man das Spektrum für E_{Ic} mit in die Betrachtung einbezieht (Bild 10): Es besitzt genau dieselben Eigenschaften, nur ist das erste Maximum etwa fünfmal so groß wie bei E_{Hc} - dem Befund entsprechend, daß für E_{Ic} die erste Absorptionsstufe viel stärker in Erscheinung tritt.

c) Feldabhängigkeit der Maxima

Die Untersuchung der Elektroabsorption wird vervollständigt durch die Bilder 11a,b,c,d, wo für verschiedene Linien aufgetragen ist, wie sich die Höhe mit der angelegten Spannung verändert. Die Bilder a,b,c gehören zu den drei Linien für E_{IIc} , Bild d zum Maximum bei 1,858 eV von E_{Ic} . In allen vier Fällen ist die Abhängigkeit quadratisch.

Die Sättigung bei hoher Feldstärke ist sehr wahrscheinlich durch Erwärmen des Kristalls verursacht.

D. Deutung

Die Ergebnisse der Messungen sind, noch einmal kurz zusammengefaßt, folgende:

1. Ein Maximum bei 1,937 eV im Absorptionsspektrum dünner Kristalle bei E1c.
2. Eine deutliche Stufenstruktur in der Absorptionskante dicker Kristalle bei 4,2°K für beide Polarisationsrichtungen. Wird die Temperatur erhöht, verschiebt sich die Struktur zu höherer Energie; die Stufen werden dabei höher, aber auch undeutlicher.
3. Das Spektrum der Elektroabsorption zeigt Maxima überall dort, wo die einfache Absorption kantenartig einsetzt.

Diese Ergebnisse werden der Reihe nach besprochen, und es wird gezeigt, wie man sie erklären kann. Das Modell, welches dazu entwickelt wurde, wird in einem vierten Abschnitt auch zur Deutung des Lumineszenzspektrums herangezogen.

1. Absorption im Energiebereich von 1,85 eV bis 2,05 eV

Der Verlauf der Absorptionskante für E1c (Bild 3), nämlich das Maximum bei (a) und die Größe des Absorptionskoeffizienten von der Energie E(a) an aufwärts ($5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$), können nur durch direkte Übergänge zu Exzitonzuständen erklärt werden (vgl. zum Beispiel (11)). Das Maximum bei (a) ist durch die Anregung des ($n = 1$)-Zustandes verursacht. Für E1c sind Dipolübergänge zu diesem Niveau verboten.

Diese Interpretation steht im Einklang mit der Deutung von Spektren anderer optischer Größen - Reflexion (7,8), Elektroreflexion (9) - und mit der berechneten Bandstruktur des Selen (2,3,17).

Für die "Linie" bei (b) gibt es folgende Erklärung:

Die kleinste direkte Energielücke liegt am Punkt H der Brillouin-Zone (Bild 13a), das Exziton ist also aus Leitungsband- und Valenzbandfunktionen in der Nähe dieses Punktes aufgebaut. Durch Spin-Bahn-Wechselwirkung wird das entartete höchste Valenzband H_3 dreifach aufgespalten:

$$H_3 \rightarrow H_4 \oplus H_5 \oplus H_6$$

Dipolübergänge von H_6 zum Leitungsband sind erst in zweiter Ordnung erlaubt (20). Das Leitungsband ist dagegen nicht entartet, spaltet also auch nicht auf. In erster Näherung erhalten wir also mit H_4 und H_5 zwei Exzitonenserien, welche die gleiche Aufspaltung zeigen wie die entsprechenden Bänder. Ein Liniendoublett in Elektroreflexion (9) und ein Maximum der Emissivität (18) sind bereits auf die gleiche Bandaufspaltung zurückgeführt worden. Die in Frage stehende Ausbuchtung (b) entspricht so der Anregung desjenigen Exzitons, welches mit dem tieferen Valenzband verknüpft ist. Die Breite dieser Struktur kann ganz zwanglos damit erklärt werden, daß dieses zweite Niveau mit den Kontinuumszuständen zusammenfällt, die für die steil ansteigende Untergrundabsorption verantwortlich sind. Die Untergrundabsorption selbst und das ganze E μ c-Spektrum können noch nicht erklärt werden.

Der Abstand der beiden Exzitonenlinien beträgt nach dieser Messung (33 ± 5) meV; aus Elektroreflexion (9) und Emissivität (18) werden dagegen 52 meV bzw. 48 meV erhalten. Der Unterschied kann durch Verspannungen unseres sehr dünnen Kristalls erklärt werden. Reflexions- und Emissivitätsmessungen sind nämlich nicht an so dünne Kristalle gebunden.

Eine zweite Möglichkeit, (b) zu erklären, wäre der $(n = 2)$ -Zustand des direkten Exzitons. Der Abstand der beiden Niveaus betrüge dann 33 meV, die Bindungsenergie des Exzitons wäre also mit $33 \cdot 4/3$ meV = 44 meV gegeben. Dieser Wert ist aber viel zu klein: Abgeschätzte Werte für die effektiven Massen des Selens bei H ($m_n \approx m_p \approx m_e$ (9,19)) ergeben eine Bindungsenergie von ungefähr 200 meV. Dabei war allerdings vorausgesetzt, daß für die Exzitonzustände des Selens das Wannierbild (11) angewendet werden kann.

2. Absorption im Energiebereich von 1,84 eV bis 1,90 eV

Die Struktur, welche in den Absorptionsspektren dicker Proben gefunden wurde (Bild 4,5), kann mit indirekter Anregung eines Exzitons gedeutet werden (21,22) oder durch Band-Band-Übergänge, mit denen die Ionisierung einer Störstelle verknüpft ist (12). Als Mittel der Unterscheidung werden im folgenden das Temperaturverhalten der Absorptionsspektren und die Elektroabsorption genauer untersucht.

a) Einige Formeln der Theorie

Exzitonzustände spielen im Selen eine große Rolle. Das ist in letzter Zeit durch Reflexions- und Absorptionsmessungen (4,5,7,8) nachgewiesen worden. Die Exzitonen können dabei direkt - ohne Phononen - oder indirekt - mit Absorption oder Emission von Phononen - angeregt werden.

Bei indirekter Anregung der Exzitonen liefert die Theorie (21), wenn nur ein Phononenzweig am Übergang beteiligt ist, folgenden Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten K:

$$K(E,T) = D \cdot (2m^*/\pi^2)^{3/2} \cdot |\phi'(0)|^2 \cdot \left\{ (E-E_0 - \hbar\omega)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right) + (E-E_0 + \hbar\omega)^{1/2} \cdot \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} \right) \right\} \quad (1)$$

Die Buchstaben und Symbole bedeuten:

D = Phononenmatrixelement

$\phi(r)$ = Wasserstoff-Hüllkurve des Exzitons

$\phi'(0)$ = deren Ableitung bei $r = 0$

$\hbar\omega$ = Phononenenergie

E_0 = (thermische) Anregungsenergie des indirekten Exzitons

m^* = Masse des Exzitons bezüglich Translation, also die Summe der Massen von Loch und Elektron

E = Energie des einfallenden Lichts.

Der erste Summand in der geschweiften Klammer bedeutet Phononenemission, ist also auch für $T = 0^\circ\text{K}$ endlich, der zweite bedeutet Phononenabsorption und verschwindet bei 0°K .

Von den verschiedenen Nahrungsannahmen, welche zu diesem relativ einfachen Ausdruck führen, muß die folgende besonders erwähnt werden:

Es ist vorausgesetzt, daß der beteiligte Phononenzweig in einem endlichen Bereich der Brillouin-Zone, dessen Mittelpunkt durch das Minimum des Exzitonenbandes gegeben ist, konstant verläuft, daß also die Energie $\hbar\omega$ nicht vom Wellenvektor k abhängig ist. Das gilt im allgemeinen gut für optische Phononen, aber auch für akustische Phononen an symmetrischen Punkten der Brillouin-Zone.

Folgende Abkürzungen wurden verwendet:

$$D \cdot (2m^*/\hbar^2)^{3/2} \cdot |\phi'(0)|^2 = A \quad (2)$$

und für den Bosefaktor:

$$\frac{1}{e^{\hbar\omega/kT} - 1} = B(\omega, T) \quad (3)$$

$K(E, T)$ lautet dann, gleich für n Phononenzweige:

$$K(E, T) = \sum_{i=1}^n A_i \left\{ (E - E_0 - \hbar\omega_i)^{1/2} \cdot (1 + B(\omega_i, T)) + (E - E_0 + \hbar\omega_i)^{1/2} \cdot B(\omega_i, T) \right\} \quad (4)$$

Die A_i enthalten die Matrixelemente D_i , müssen hier also als Anpaß-Parameter gelten. Die ω_i können im Prinzip Infrarot- und Raman-Untersuchungen entnommen werden, so daß E_0 durch das vorliegende Absorptionsspektrum eindeutig festliegt. Man muß aber beachten, daß Infrarot-Absorption, Ramaneffekt und indirekte Übergänge jeweils verschiedene Bereiche der Phononen-Dispersionskurven abtasten. Kleine Korrekturen in den ω_i müssen also zugelassen werden.

b) Tabelle der indirekten Übergänge

Der Abstand der ersten drei Stufen untereinander läßt eine Deutung mit folgenden Phononenenergien zu (die Tabelle enthält bereits die angepaßten Werte für E_0 und $\hbar\omega_i$):

Charakteristische Energie, eV	Kennzeichnung des Übergangs	Phononenzweig und Meßmethode für die Phononenenergien
1,8534	$E_0 = \text{Niveau des indirekten Exzitons}$	
1,8585	$E = E_0 + \hbar\omega_1$ $\hbar\omega_1 = 5,1 \text{ meV}$	akustischer Zweig: Neutronenstreuung (23)
1,8715	$E = E_0 + \hbar\omega_2$ $\hbar\omega_2 = 18,1 \text{ meV}$	erster optischer Zweig: IR-Absorption, Ramaneffekt (24)
1,8827	$E = E_0 + \hbar\omega_3$ $\hbar\omega_3 = 29,3 \text{ meV}$	zweiter optischer Zweig: IR-Absorption, Ramaneffekt (24), Lumineszenz (13)

Bild 19 (rechte Seite) enthält die angepaßten Übergänge in übersichtlicher Darstellung, und Bild 12 will die Übergänge in der Brillouin-Zone veranschaulichen. Die vierte Stufe kann mit diesem Modell nicht erklärt werden, weil Selen nur drei Phononenzweige besitzt.

Mit zunehmender Temperatur werden die Stufen in den Absorptionsspektren immer undeutlicher (Bild 4,5). Wenn Exzitonen an den Übergängen teilnehmen, ist dieses Verhalten gut zu verstehen: Bei erhöhter Temperatur sind mehr Phononen vorhanden, welche Exzitonniveaus durch Stöße verbreitern (zum Beispiel (25)). Diese Verbreiterung kann bei direkten Exzitonlinien gut beobachtet werden und ist auch am Selen gefunden worden (7,8,27). Sie erklärt ebenfalls, warum in den Absorptionsspektren nicht auch die Absorption von Phononen gefunden wurde: Phononenabsorption tritt erst bei höherer Temperatur auf; in den Absorptionskurven bei höherer Temperatur können aber keine Feinheiten mehr festgestellt werden.

c) Erste Anpassung

Die Verbreiterung der Exzitonniveaus ist in der Theorie (21) nicht enthalten; deshalb ist es zunächst nicht ratsam, eine Funktion vom Typ der Gleichung (4) an das Absorptionsspektrum anzupassen. Vielmehr soll jetzt nur die erste Stufe betrachtet werden, also die Emission eines Phonons der Energie 5,1 meV.

Die ω_i aus Gleichung (4) sollen nach der Größe geordnet sein, also für $n = 3$:

$$\omega_1 < \omega_2 < \omega_3$$

Für $E \leq E_0 + \hbar\omega_2$ gilt dann:

$$\begin{aligned}
 K(E, T) = A_1 \left\{ (E - E_0 - \hbar\omega_1)^{1/2} \cdot (1 + B(\omega_1, T)) + \right. \\
 + (\text{Phonon-Absorption}, \hbar\omega_1) + \\
 + 0 \\
 + \frac{A_2}{A_1} (\text{Phonon-Absorption}, \hbar\omega_2) + \\
 + 0 \\
 \left. + \frac{A_3}{A_1} (\text{Phonon-Absorption}, \hbar\omega_3) \right\}
 \end{aligned}$$

Dabei sollen in grober Näherung die Absorptionsterme 2 und 3 gegen den ersten bis über 122°K vernachlässigt werden, weil durch die größeren Phononenenergien die Bosefaktoren 2 und 3 viel kleiner werden als der erste. Es gilt also näherungsweise für $E \leq E_0 + \hbar\omega_2$:

$$\frac{K(E, T)}{K(E, 0)} = (1 + B(\omega_1, T)) + \left(\frac{E - E_0 + \hbar\omega_1}{E - E_0 - \hbar\omega_1} \right)^{1/2} \cdot B(\omega_1, T) \quad (5)$$

Die experimentellen Werte lassen sich aus den Absorptionskurven $E_{||c}$ und $E_{\perp c}$ leicht ablesen (Bild 14) und sind in Bild 15 zusammen mit den theoretischen Kurven^{+) von Gleichung (5) aufgetragen. E_0 ist dabei gleich 1,85405 eV gesetzt worden.}

^{+) Herrn Dipl.-Phys. G. Güttler danke ich sehr dafür, daß er die theoretischen Kurven programmiert hat und im Rechenzentrum Darmstadt hat rechnen und aufzeichnen lassen.}

Im Gegensatz zu E_{lc} stimmen die für E_{llc} gefundenen Werte gut mit der Theorie überein.

Die Absorptionskante für E_{llc} entsteht also durch indirekte Anregung von Exzitonen. Für E_{lc} besitzt die Kante dieselbe Stufenstruktur, nur ist die erste Stufe höher und verstärkt sich mit der Temperatur nur unwesentlich. Die zweite und die dritte Stufe entsprechen wieder gut dem E_{llc} -Spektrum. Das führt von selbst zu dieser Erklärung: Unter der ersten Stufe E_{lc} ist eine zusätzliche kantenförmige Absorption verborgen, die sich mit der Temperatur kaum ändert, also etwa von Störstellen herrühren kann.

d) Anpassung der vollständigen Kurve von Gleichung (4)

Das Absorptionsspektrum läßt sich also nur für E_{llc} gut mit der indirekten Anregung eines Exzitons deuten. Gleichung (4) ist darum nur an das $4,2^{\circ}\text{K}$ -Spektrum bei E_{llc} angepaßt worden (Bild 16). Die Parameter waren $n = 3$ sowie:

$$A_1 = 275,1 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}, A_2 = 468,0 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}, A_3 = 3040,0 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$$

$$\hbar\omega_1 = 5,1 \text{ meV}, \quad \hbar\omega_2 = 18,1 \text{ meV}, \quad \hbar\omega_3 = 29,3 \text{ meV}$$

$$\text{und } E_0 = 1,8534 \text{ eV.}$$

Die nach der Anpassung berechneten Spektren bei erhöhter Temperatur stimmen mit dem Experiment in den Einzelheiten nicht allzu gut überein, geben aber den groben Verlauf gut wieder; als Beispiel diene das $90,0^{\circ}\text{K}$ -Spektrum, Bild 17. Für diesen Mangel lassen sich folgende Gründe anführen:

1. Für die Theorie wurde vorausgesetzt, daß alle Phononen-Dispersionskurven waagrecht verlaufen - was nur bedingt zutrifft.
2. Die Exzitonenverbreiterung bei höherer Temperatur ist in der Theorie nicht enthalten.

e) Tabelle der berechneten indirekten Übergänge

In diesem Abschnitt sollen die berechneten indirekten Übergänge zusammengestellt werden, die das gefundene Absorptionsverhalten erklären können.

Die direkte Energielücke liegt im Punkte H oder auf der T-Achse (von H nach M) der Brillouin-Zone (2,3). Das wurde nicht nur aus der berechneten Abhängigkeit der Energielücke vom Wellenvektor k geschlossen (Bild 13 b), sondern in erster Linie aus einem Vergleich der Auswahlregeln für Dipolübergänge mit dem Experiment.

Für indirekte Übergänge kann sich die Betrachtung bis jetzt noch nicht auf Auswahlregeln stützen, sondern nur auf die berechneten Maxima des Valenzbandes und Minima des Leitungsbandes. Es sind danach folgende Übergänge möglich - der berechnete Energieabstand (3) wird dabei als "Richtgröße" behandelt-:

Valenzband- Maximum	Leitungsband- Minimum	berechneter Abstand, eV	zugehöriges Phonon an der Stelle
M	→ A	1,3	L
M	→ H	1,6	Achse Γ -K'
H	→ A	1,8	K
Γ	→ H	1,8	A

Als nächstes käme in der Tabelle der Übergang $M \rightarrow M$ mit 1,9 eV, bereits ein direkter Übergang. Aufgrund der Energieabstände allein ist eine Entscheidung für einen bestimmten Übergang - wegen der flachen Energiebänder des Selen - sicherlich nicht möglich.

f) Verschiebung der Absorptionskante

Wird die Absorptionskante als Folge von indirekten Übergängen gedeutet, hat es natürlich keinen Sinn, Isoabsorptionskurven mit einer Kantenverschiebung dE/dT in Verbindung zu bringen, weil der Wert des Absorptionskoeffizienten hauptsächlich durch den Bosefaktor gegeben ist und nicht durch die Verschiebung von Energieniveaus. Isoabsorptionskurven beschreiben, wie sich ein konstanter Wert K_0 des Absorptionskoeffizienten mit steigender Temperatur auf der Energieachse verschiebt.

Um die Kantenverschiebung zu bestimmen, muß man in Absorptionsspektren von verschiedener Temperatur gleiche Strukturen (zum Beispiel Stufen) finden und deren Energieabstand messen. Die differentielle Verschiebung dE/dT für indirekte Übergänge (Bild 6) hat bei 100°K den Wert $(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ eV/Grad, ist also von derselben Größenordnung wie für direkte Übergänge: $1,5 \cdot 10^{-4}$ eV/Grad (9). In beiden Fällen wird die Energielücke mit wachsender Temperatur größer.

Das Ergebnis dieses Abschnitts: Selen besitzt bei 1,8534 eV ein indirektes Exzitonniveau. Der Temperaturkoeffizient der zugehörigen indirekten Bandlücke ist positiv.

3. Elektroabsorption

Die Untersuchung der Elektroabsorption gehört zu den differentiellen physikalischen Meßmethoden. Man nennt sie so, weil die untersuchte Größe der Differentialquotient zweier anderer physikalischer Größen ist. Bei der wirklich ausgeführten Messung tritt stattdessen der Differenzenquotient auf. Im elektrischen Feld gilt für den Absorptionskoeffizienten:

$$K = K (F, E(F)) \quad (6)$$

F: elektrisches Feld, E: Energie des eingestrahltten Lichts. F muß im Argument gesondert auftreten, weil auch die Gestalt der K(E)-Kurve vom Feld abhängen kann. Der Ausdruck für die Elektroabsorption lautet dann:

$$\frac{dK}{dF} = \frac{\partial K}{\partial F} + \frac{\partial K}{\partial E} \cdot \frac{dE}{dF} \quad (7)$$

Der einfachste Fall liegt vor, wenn sich das ganze Spektrum, ohne die Form zu ändern, linear mit F auf der Energieachse verschiebt. Dann folgt - a ist eine Konstante - :

$$\frac{dK}{dF} = a \cdot \frac{dK}{dE} \quad (8)$$

In diesem Fall mißt man mit der Elektroabsorption also wirklich die Steigung der Absorptionskurve.

a) Die Wirkung des elektrischen Feldes

Nach dem Ergebnis von Abschnitt 2 der Deutung steht nun schon fest, daß die Absorption von der Exziton-Phonon-Wechselwirkung herrührt. Ein elektrisches Feld F kann dabei auf fünf verschiedene Weisen angreifen:

1. F wirkt auf die beteiligten Phononen (28)
2. Ionisation des Exzitons oder deren Vorstufe, die Linienverbreiterung
3. Abschirmung der Elektron-Loch-Wechselwirkung durch injizierte Ladungsträger (26, 29)
4. Starkeffekt (Verschiebung oder Aufspaltung) der Bänder.
F wirkt also auf die Blochfunktionen, die das Exziton bilden (30)
5. Starkeffekt des Exzitons. F wirkt also auf die Einhüllende der Blochfunktionen, beeinflusst also die Relativbewegung von Loch und Elektron (30).

Im folgenden wird mit Hilfe einiger Abschätzungen und qualitativer Argumente versucht herauszufinden, welche der oben aufgezählten Möglichkeiten zutrifft. Als experimenteller Befund sind dabei die Kurven der Feldabhängigkeit der Elektroabsorption (Bild 11 a, b, c, d) anzusehen, die alle eine quadratische Abhängigkeit des Effekts von der Ursache feststellen:

$$\Delta K = c \cdot (\Delta F)^2$$

b) Diskussion

1. F wirkt auf die beteiligten Phononen:

Die vorhandene Theorie (28) liefert für Übergänge mit Phononenbeteiligung eine Feldabhängigkeit von

$$\Delta K \sim (\Delta F)^{4/3}, \quad (9)$$

also nicht die gefundene quadratische Abhängigkeit.

2. Ionisation oder Linienverbreiterung des Exzitons:

Der Effekt des Feldes kann grob mit der WKB-Näherung (31) abgeschätzt werden. Die Lebensdauer τ des Exzitonniveaus ist dabei gegeben durch

$$\frac{1}{\tau} = 2\pi\omega \exp \left\{ -\frac{2}{\hbar} \int_0^a \sqrt{2m(V(x)-E)} dx \right\} \quad (10)$$

Das Potential $V(x)$ - in Bild 18 schraffiert - ist dabei durch das Dreieck $0 - E_i - a$ angenähert worden. Man erhält mit $m = \text{Elektronenmasse } m_e$ und $F = 5 \cdot 10^3 \text{ V/cm}$:

$$\frac{1}{\tau} \approx 2\pi\omega \cdot e^{-10^3}$$

ω ist dabei die "Frequenz, mit der das gebundene Teilchen gegen den Potentialwall anläuft" und kann gleich $E_i/\hbar$ gesetzt werden; $E_i = \text{Bindungsenergie des Exzitons}$. Nach der Unschärferelation $\Delta E \gtrsim \hbar/\tau$ ist der Exzitonenzustand jetzt um ΔE verbreitert. Mit $E_i = 200 \text{ meV}$:

$$\Delta E \approx 10^{-435} \text{ eV.}$$

Oder anders ausgedrückt: Für einen merklichen Effekt müßte das elektrische Feld 10^7 V/cm betragen. Es konnten aber nur Felder bis 10^4 V/cm angelegt werden.

3. Abschirmung der Wechselwirkung durch injizierte Ladungsträger:

Die abschirmende Wirkung der injizierten Ladungsträger (26, 29) kann man abschätzen, wenn man die Debye-Länge L_D bei Injektion mit dem Bohrschen Radius $a_0(\text{Se})$ des Selen-Exzitons vergleicht. Ist $L_D \gg a_0(\text{Se})$, müssen freie Ladungs-

träger nicht berücksichtigt werden.

$$a_O(\text{Se}) = \frac{\epsilon \cdot m_e}{\mu_{\text{Exz.}}} \cdot a_O(\text{Wasserstoff}) \quad (11)$$

Für $m_n = m_p = m_e$ ist $\mu_{\text{Exz.}} = m_e/2$. Damit und mit $\epsilon (=DK) = 10$ wird:

$$a_O(\text{Se}) \approx 10 \text{ \AA}.$$

$$L_D = \sqrt{D \cdot \tau_R} = \sqrt{\frac{kT \epsilon \epsilon_0}{e^2 n}}, \quad (12)$$

n ist dabei die Dichte der injizierten Ladungsträger. Aus der Theorie der Raumladungsströme (32) folgt:

$$n = \epsilon \epsilon_0 \cdot \frac{U}{eL^2} \quad (13)$$

U = angelegte Spannung, L = Elektrodenabstand. Also für

$T = 4,2^\circ\text{K}$:

$$L_D = \sqrt{\frac{kTL^2}{eU}} \approx 6000 \text{ \AA} \gg a_O(\text{Se}).$$

4. und 5. Starkeffekt:

Beim Starkeffekt der Bänder bleiben die effektiven Massen in erster Näherung gleich, also bleibt auch die Bindungsenergie des Exzitons erhalten. Das bedeutet:

Bei einer Verschiebung der Bänder ändert sich das Exzitonniveau wie die indirekte Bandlücke.

Bei einer Aufspaltung der Bänder spaltet das Exzitonniveau in gleicher Weise auf.

Analoges gilt beim Starkeffekt des Exzitons. Beide Effekte können also zusammen behandelt werden:

a) Reine Aufspaltung in zwei Niveaus (ohne Verschiebung):

$$K(E, F) = k(E_1(F)) + k(E_2(F)) \quad (14)$$

$E_{1,2}(F)$: Feldabhängigkeit der bei $F = 0$ entarteten Energieniveaus.

$$K(E, 0) = 2k(E)$$

$$K(F, \Delta F) = k(E - \Delta E(\Delta F)) + k(E + \Delta E(\Delta F)),$$

also:

$$\begin{aligned} \Delta K(\Delta F) &= K(E, \Delta F) - K(E, 0) = \\ &= \frac{d^2 k}{dE^2} \cdot (\Delta E)^2 \end{aligned} \quad (15)$$

Beim Starkeffekt kann sich die Verschiebung linear oder quadratisch mit ΔF verändern:

$$\Delta E = a(\Delta F)^n, \quad \text{und damit:}$$

$$\Delta K = a \cdot \frac{d^2 k}{dE^2} \cdot (\Delta E)^{2n}, \quad n = 1, 2. \quad (16)$$

b) Reine Verschiebung (ohne Aufspaltung): Siehe Einleitung zu diesem Abschnitt, also nach Gleichung (8):

$$\Delta K = \frac{dK}{dE} \cdot \Delta E,$$

mithin

$$\Delta K = a \cdot \frac{dK}{dE} \cdot (\Delta E)^n, \quad n = 1, 2. \quad (17)$$

Experimentell kann man zwischen Punkt 4 und 5 nicht unterscheiden.

Weil eine Deutung nach den Punkten 1, 2 und 3 nicht möglich ist, kann man die gefundenen Spektren anhand ihrer Feldabhängigkeit so erklären: Die Spektren kommen entweder von einer mit dem Feld linearen Aufspaltung oder von einer mit dem Feld quadratischen Verschiebung.

4. Absorption und Lumineszenz

Das Lumineszenzspektrum von Selen besteht bei $4,2^{\circ}\text{K}$ aus einer Gruppe von sechs bzw. sieben Linien im Energiebereich von 1,81 eV bis 1,85 eV (Bild 19, linke Seite) und aus deren Phononenrepliken bei um 29 meV kleinerer Energie (13, 14, 15).

Bei Änderung der Temperatur und in einem äußeren elektrischen Feld verhalten sich die sieben Linien unterschiedlich, man kann sie deutlich in zwei Gruppen trennen: Die Linien 2, 4 und 6 verschwinden sowohl bei Temperaturen über $4,2^{\circ}\text{K}$ als auch im elektrischen Feld. In beiden Fällen bleiben die Linien 0, 3, 5, bedingt auch Linie 1, praktisch konstant. Wie sich Linie 1 verhält, konnte nicht ganz sicher geklärt werden (15).

Die Deutung der Lumineszenz ist zunächst völlig offen. Störstellen, Bänder, gebundene und freie Exzitonen und Kombinationen dieser Energiezustände verbunden noch mit verschiedenen Phononen können bei tiefen Temperaturen solche scharfen Lumineszenzlinien hervorrufen ($k \cdot 4,2^{\circ}\text{K} = 0,4 \text{ meV}$).

Man vermutet aber sofort einen Zusammenhang der Lumineszenz mit der Absorption, wenn man die Lumineszenzintensität und

den Absorptionskoeffizienten über derselben Energieachse aufträgt (Bild 19). Es sieht so aus, als sei die Lumineszenz das Spiegelbild der Absorptionskante, wenn man vereinbart, daß eine stark ausgeprägte Absorptionsstufe durch die Spiegelung zu einer Lumineszenzlinie großer Intensität wird, eine kleine Stufe zu einer schwachen Linie und so weiter. Die Spiegelebene ist dann etwa bei 1,854 eV zu suchen. Dieses Phänomen wird noch deutlicher, wenn man statt der Absorption das Spektrum der Elektroabsorption der Lumineszenz gegenüberstellt (Bild 20).

Aus dieser Gegenüberstellung folgt die Deutung der Lumineszenz dann fast von selbst: Indirekte Übergänge sind bei tiefer Temperatur nur mit Phononenemission möglich und nicht durch Phononenabsorption. Die indirekte Anregung eines Niveaus der Energie E_0 , also der Vorgang der Absorption von Licht, findet mit Emission eines Phonons der Energie $\hbar\omega$ bei $E_0 + \hbar\omega$ statt; beim Zerfall dieses angeregten Zustandes, der Lumineszenz, wird ebenfalls ein Phonon der Energie $\hbar\omega$ emittiert, die zugehörige Lumineszenzlinie liegt also bei $E_0 - \hbar\omega$. Dieses einfache Modell erklärt die Linien 0,3 und 5.

Die Linien 1,2,4,6 der Lumineszenz und sogar die Struktur der Elektroabsorption zwischen 1,86 eV und 1,87 eV können auf folgende Weise gedeutet werden: Zusätzlich zu den Energiezuständen des reinen Selens gibt es 4,8 meV über dem Valenzband Akzeptorniveaus, die bei tiefer Temperatur leer sind; sie spielen deshalb für die Absorption keine Rolle. Lumineszenz kann aber mit und ohne Ionisierung dieses Akzeptors stattfinden. Außerdem erklären dieser Akzeptor und sei-

ne geringe Bindungsenergie noch das Verhalten der Lumineszenz bei Temperaturänderung und im elektrischen Feld:

1. Bei hoher Temperatur werden die Akzeptoren besetzt, die zugehörige Lumineszenz verschwindet.
2. Felder von etwa 10^4 V/cm können diese Störstellen ionisieren: Mit $E_i = 5$ meV und $F = 10^4$ V/cm folgt aus der Abschätzung von D 3. b)2. ein Exponentialfaktor von $e^{-2,5}$. Die Lumineszenz verschwindet ebenfalls.

Ferner darf man die Beteiligung weiterer Phononen an den Übergängen nicht ausschließen: Große Zustandsdichte der Phononen ist durch Neutronenstreuung (23) noch bei 7,8 meV gefunden worden. Das würde die Linie 1 der Lumineszenz und die Feinstruktur der Elektroabsorption zwischen 1,86 eV und 1,87 eV erklären.

Diese Deutung ist in den Bildern 19 und 20 schematisch zusammengefaßt und in Bild 21 veranschaulicht worden.

Die vierte Stufe im Absorptionsspektrum (bei 1,8895 eV) kann auch dieses erweiterte Bild nicht befriedigend erklären. Es können jedoch folgende Vorschläge gemacht werden:

1. Die vierte Stufe entsteht durch indirekte Absorption mittels zweier Phononen:

$$E(4. \text{ Stufe}) = E_0 + \hbar\omega_3 + \hbar\omega_1 = 1,8878 \text{ eV} \approx 1,8895 \text{ eV}$$

$$\text{mit } \hbar\omega_3 = 29,3 \text{ meV}, \hbar\omega_1 = 5,1 \text{ meV}.$$

2. Die vierte Stufe kennzeichnet den Beginn von indirekten Exziton-Übergängen zwischen zwei weiteren Punkten der Brillouin-Zone. Eine solche Annahme wird durch die flachen Bänder des Selens nahegelegt (vgl. Abschnitt D 2. e)).

5. Diskussion zweier anderer Modelle

Zu dem Modell, das in Abschnitt 4 zur Deutung der Lumineszenz des Selens angegeben wurde, kann man zwei Varianten finden, die jetzt kurz besprochen werden sollen:

1. Die Linien 2, 4 und 6 entstehen nach Abschnitt 4 dadurch, daß ein indirektes Exziton beim Zerfall einen Akzeptor der Bindungsenergie 4,8 meV ionisiert.

Dieser Prozeß kann durch einen indirekten Leitungsband-Akzeptor-Übergang ersetzt werden. Die Linien 0,3 und 5 werden wie bisher erklärt. Die Energie 4,8 meV erscheint in diesem Bild nicht mehr als Anregungsenergie eines Akzeptors, sondern als Differenz zweier Photonenenergien: Die Energie des Band-Akzeptor-Übergangs ist um 4,8 meV kleiner als die Energie, die bei der Rekombination des Exzitons frei wird.

2. Die Stufen der Absorptionskurven und die Lumineszenzlinien 0,3 und 5 werden nicht durch die indirekte Anregung eines Exzitons verursacht, sondern durch Übergänge von einem Maximum des Valenzbandes zu einem Donatorniveau (15). Diese Übergänge sind für einfache Dipolanregung verboten, zum Beispiel nach dem Prinzip der k-Erhaltung, und werden erst durch die Mitwirkung von Phononen erlaubt.

Mit den drei Phononenzweigen des Selens erhielt man ebenfalls drei Stufen in der Absorption mit demselben Temperaturverlauf wie bei indirekten exzitonischen Übergängen.

Anhand der Meßergebnisse, die mit dieser Arbeit vorliegen, kann man noch keine Entscheidung fällen. Die Stufen in der Absorptionskante sind aber wahrscheinlich eine Eigenschaft des reinen Selens, weil sie sich von Probe zu Probe nicht ändern. Die Deutung nach Variante 2 erscheint so als wenig attraktiv.

Literaturverzeichnis

- 1) J. Stuke in "The Physics of Selenium and Tellurium"
S. 3, Oxford 1969
- 2) J. Treusch and R. Sandrock, phys. stat. sol. 10, 487 (1966)
- 3) R. Sandrock, Phys. Rev. 169, 642 (1968)
- 4) G. G. Roberts, S. Tutihasi and R. C. Keezer, Solid State
Comm. 5, 517 (1967)
G. G. Roberts, S. Tutihasi and R. C. Keezer, Phys. Rev. 166,
637 (1968)
- 5) W. Henrion, phys. stat. sol. 12, K113 (1965)
- 6) J. Stuke und H. Keller, phys. stat. sol. 7, 189 (1964)
E. Mohler, J. Stuke and G. Zimmerer, phys. stat. sol. 22,
K49 (1967)
- 7) S. Tutihasi and I. Chen, Phys. Rev. 158, 623 (1967)
S. Tutihasi and I. Chen, Solid State Comm. 5, 255 (1967)
- 8) W. Henrion, phys. stat. sol. 20, K145 (1967)
W. Henrion, phys. stat. sol. 22, K33 (1967)
- 9) J. Stuke und G. Weiser, phys. stat. sol. 17, 343 (1966)
G. Weiser and J. Stuke, Proc. Intern. Conf. on the
Physics of Semiconductors, Band 1, S. 228 (1968)
G. Weiser, Dissertation Marburg 1969
- 10) F. Urbach, Phys. Rev. 92, 1324 (1953)
- 11) J. O. Dimmock in "Semiconductors and Semimetals", Band 3,
S. 259, New York 1967 (herausgegeben von
R. K. Willardson und A.C. Beer)
M. D. Sturge, Phys. Rev. 127, 768 (1962)

- 11) G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington and
V. Roberts, Proc. Phys. Soc. 71, 831 (1958)
- 12) E. J. Johnson in "Semiconductors and Semimetals", Band 3,
S. 153, New York 1967 (herausgegeben von R. K.
Willardson und A. C. Beer)
E. J. Johnson and H. Y. Fan, Phys. Rev. 139, A1901 (1967)
- 13) H. J. Queisser and J. Stuke, Solid State Comm. 5, 75 (1967)
- 14) H. Zetsche and R. Fischer, J. Phys. Chem. Sol. 30,
1425 (1969)
- 15) K. H. Kühler, Diplomarbeit Frankfurt am Main 1969
- 16) F. C. Brown, Phys. Rev. 4, 85 (1914)
- 17) R. Sandrock, Dissertation Marburg 1965
B. Kramer and P. Thomas, phys. stat. sol. 26, 151 (1968)
- 18) M. Blätte und M. Kautzsch, Frühjahrstagung der Deutschen
Physikalischen Gesellschaft, München 1969
- 19) J. Stuke, Mitteilung
- 20) J. Treusch, Mitteilung
- 21) R. J. Elliott, Phys. Rev. 108, 1384 (1957)
- 22) G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington and
V. Roberts, Phys. Rev. 108, 1377 (1957)
G. G. Macfarlane, T. P. McLean, J. E. Quarrington and
V. Roberts, Phys. Rev. 111, 1245 (1958)
P. J. Dean and D. G. Thomas, Phys. Rev. 150, 690 (1966)
- 23) A. Axmann und W. Gissler, phys. stat. sol. 19, 721 (1967)
- 24) R. Geick, U. Schröder and J. Stuke, phys. stat. sol. 24,
99 (1967)
G. Lucovsky, R. C. Keezer and E. Burstein, Solid State
Comm. 5, 439 (1967)

- 25) W. J. Turner, W. E. Reese and G. D. Pettit, Phys. Rev.
136, A1467 (1964)
- 26) R. C. Casella, J. Appl. Phys. 34, 1703 (1963)
J. B. Krieger, Phys. Rev. 178, 1337 (1969)
- 27) Eigene unveröffentlichte Messungen an einem sehr dünnen,
jedoch verspannten Selenplättchen
- 28) M. Chester and L. Fritsche, Phys. Rev. 139, A518 (1965)
C. Penchina, Phys. Rev. 138, 924 (1965)
- 29) W. A. Albers, Phys. Rev. Lett. 23, 410 (1969)
- 30) E. Mohler, Dissertation Frankfurt am Main 1969
- 31) E. Merzbacher, "Quantum Mechanics", New York 1966
- 32) N. F. Mott and R. W. Gurney, "Electronic Processes in
Ionic Crystals", Oxford 1953
F. Stöckmann, Halbleiterprobleme IV, S. 279, Braun-
schweig 1961

Verzeichnis der Bilder

- 1) Blockbild der Absorptionsapparatur
- 2) Blockbild der Apparatur für Elektroabsorption
- 3) Absorptionsspektrum eines $10\ \mu$ dicken trigonalen Selenkristalls bei $20,4^{\circ}\text{K}$ für beide Polarisationsrichtungen des Lichts: parallel und senkrecht zur c-Achse des Selen ($E_{\parallel c}$, $E_{\perp c}$).
- 4) Absorptionsspektrum $E_{\parallel c}$ eines $220\ \mu$ dicken trigonalen Selen-Einkristalls bei fünf verschiedenen Temperaturen. Die angegebene Energieskala gilt nur für das $4,2^{\circ}\text{K}$ -Spektrum. Die anderen vier Kurven sind auf der Energieskala zu niedrigeren Energien verschoben (Abschnitt C 2. b)):

Kurve 2 um $0,6\ \text{meV}$,
Kurve 3 um $7,2\ \text{meV}$,
Kurve 4 um $9,5\ \text{meV}$,
Kurve 5 um $12,3\ \text{meV}$.

Die Pfeile geben jeweils den Energiewert $1,84\ \text{eV}$ für die betreffende Kurve an.
- 5) Absorptionsspektrum $E_{\perp c}$ eines $220\ \mu$ dicken trigonalen Selen-Einkristalls bei fünf verschiedenen Temperaturen. Die angegebene Energieskala gilt nur für das $4,2^{\circ}\text{K}$ -Spektrum. Die anderen vier Kurven sind auf der Energieskala zu niedrigeren Energien verschoben (Abschnitt C 2. b)):

Kurve 2 um 1,4 meV,

Kurve 3 um 4,8 meV,

Kurve 4 um 15,7 meV,

Kurve 5 um 15,7 meV.

Die Pfeile geben jeweils den Energiewert 1,84 eV für die betreffende Kurve an.

- 6) Die Änderung der charakteristischen Energiewerte des Se-
lens mit der Temperatur. Das Diagramm enthält die Daten
für die Absorptionskanten E_{IIc} und E_{Ic} und die Verschie-
bung der Lumineszenzlinien.
- 7) Vergleich des Absorptionsspektrums E_{IIc} , 4,2°K dieser Ar-
beit mit der entsprechenden Messung von Roberts, Tuti-
hasi und Keezer (4).
- 8) Vergleich des Absorptionsspektrums E_{Ic} , 4,2°K dieser Ar-
beit mit der entsprechenden Messung von Roberts, Tuti-
hasi und Keezer (4).
- 9) Spektrum der Elektroabsorption ΔK für E_{IIc} bei abgepump-
tem Helium (ca. 1,8°K). Das elektrische Feld betrug
 $5 \cdot 10^3$ V/cm. Zum Vergleich ist das Absorptionsspektrum
 E_{IIc} , 4,2°K aufgetragen.
- 10) Spektrum der Elektroabsorption ΔK für E_{Ic} bei abgepump-
tem Helium (ca. 1,8°K). Das elektrische Feld betrug
 $5 \cdot 10^3$ V/cm. Zum Vergleich ist das Absorptionsspektrum
 E_{Ic} , 4,2°K aufgetragen.

- 11) Feldabhängigkeit der Höhe charakteristischer Maxima in Elektroabsorption ($1,8^{\circ}\text{K}$)
 - a) E_{IIc} , Maximum bei $1,8834 \text{ eV}$
 - b) E_{IIc} , Maximum bei $1,8718 \text{ eV}$
 - c) E_{IIc} , Maximum bei $1,8580 \text{ eV}$
 - d) E_{Ic} , Maximum bei $1,8580 \text{ eV}$
- 12) Modell zur Deutung der Absorptionsstruktur im Exzitonenbild
- 13) a) Brillouin-Zone des Selens nach Sandrock (3)
 b) Bänderschema des Selens nach Sandrock (3)
- 14) Schematische Skizze zur Veranschaulichung der ersten (groben) Anpassung: Ausschnitt aus Bild 4, (vgl. Abschnitt D 2. c)).
- 15) Ergebnis der ersten Anpassung. Das Bild enthält die experimentellen Daten $K(E,T)/K(E,0)$ für E_{IIc} und E_{Ic} und die angepaßten Werte (durchgezogene Linien). (Vgl. Abschnitt D 2. c)).
- 16) Anpassung von Gl. (4) mit $n = 3$ an das Absorptionsspektrum E_{IIc} , $4,2^{\circ}\text{K}$. Die Anpaßparameter:

$A_1 = 275,1 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$	$\hbar\omega_1 = 5,1 \text{ meV}$
$A_2 = 468,0 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$	$\hbar\omega_2 = 18,1 \text{ meV}$
$A_3 = 3040,0 \text{ cm}^{-1} \text{ eV}^{-1/2}$	$\hbar\omega_3 = 29,3 \text{ meV}$
$E_0 = 1,8534 \text{ eV}$	
- 17) Dieses Bild enthält die experimentelle Kurve für E_{IIc} , $90,0^{\circ}\text{K}$ und die nach der Anpassung berechnete Kurve für dieselbe Temperatur.

- 18) Schematische Skizze zur Feldionisation des Selens
(vgl. Abschnitt D 3. b) 2)
- 19) Lumineszenz und Absorption des trigonalen Selens, beide
Kurven bei $4,2^{\circ}\text{K}$. Lumineszenzspektrum nach (15).
- 20) Lumineszenz und Elektroabsorption des trigonalen Selens.
Lumineszenzspektrum nach (15) bei $4,2^{\circ}\text{K}$. Elektroabsorp-
tion bei etwa $1,8^{\circ}\text{K}$.
- 21) Modell zur Deutung des Lumineszenzspektrums des Selens.

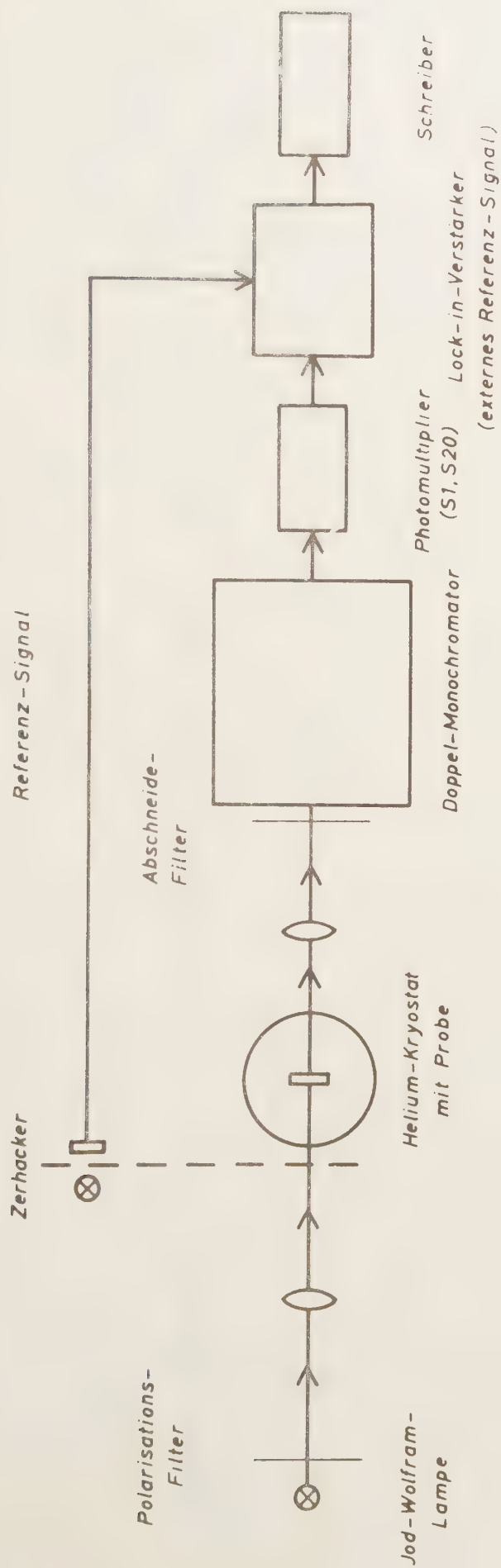


Bild 1

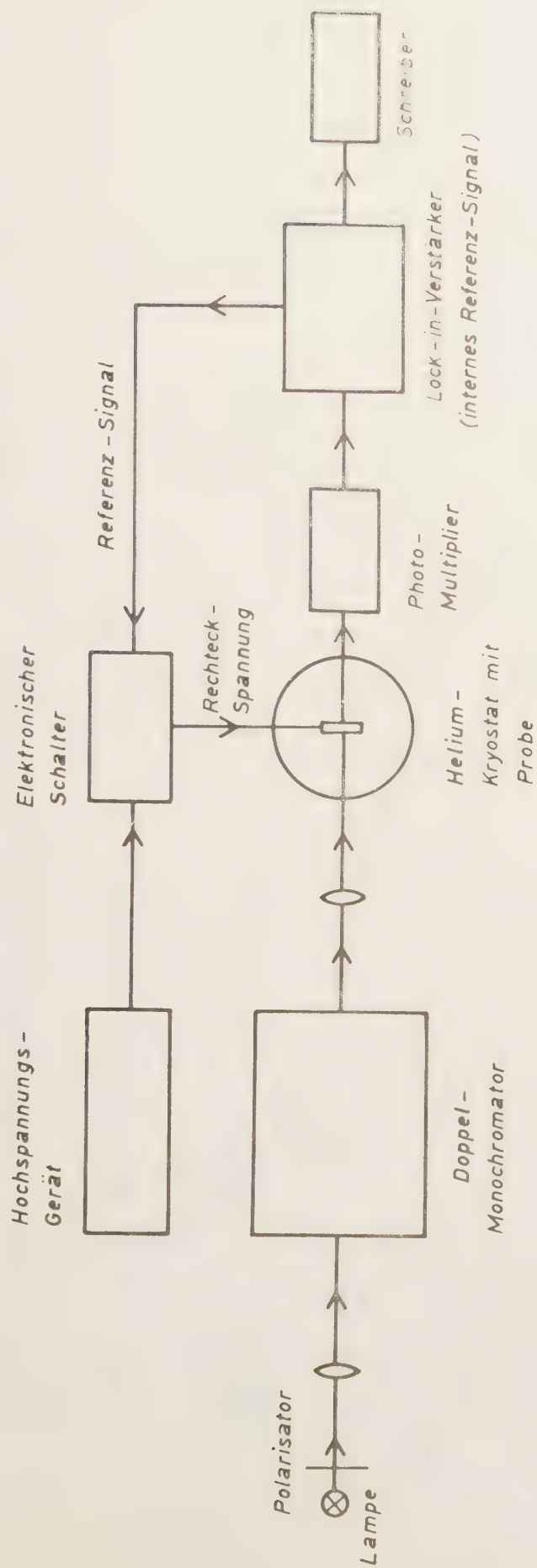


Bild 2

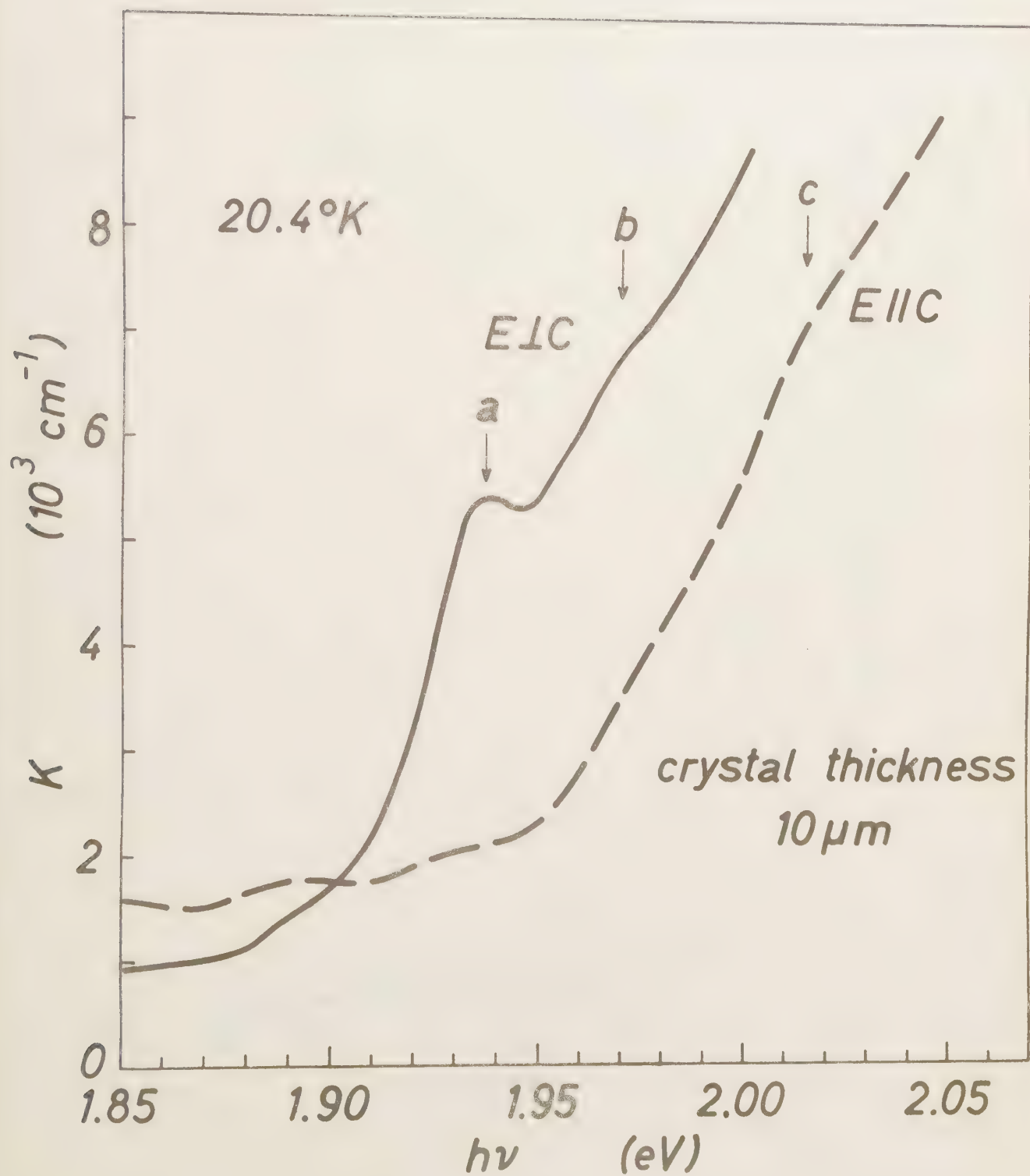


Bild 3

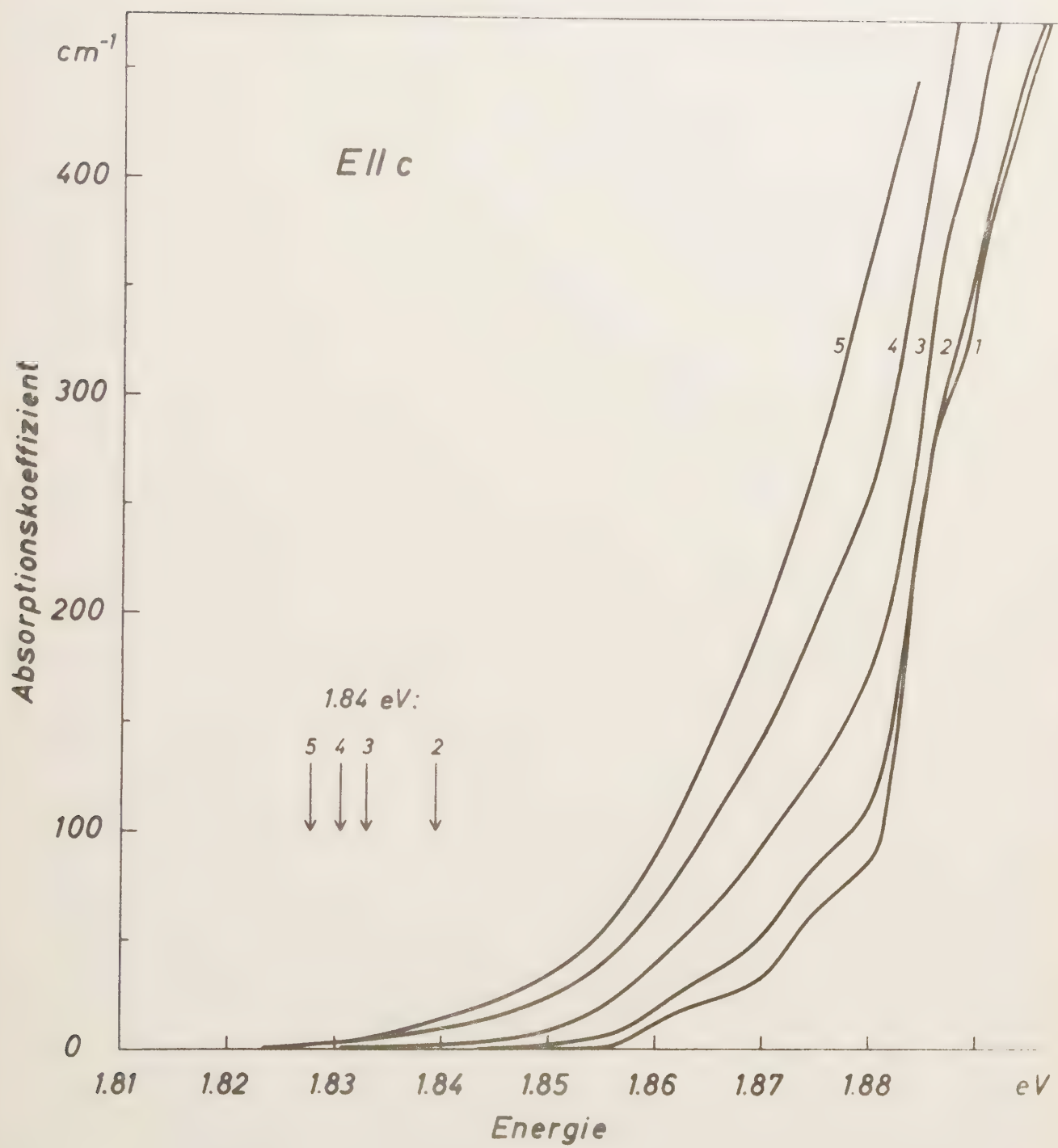


Bild 4

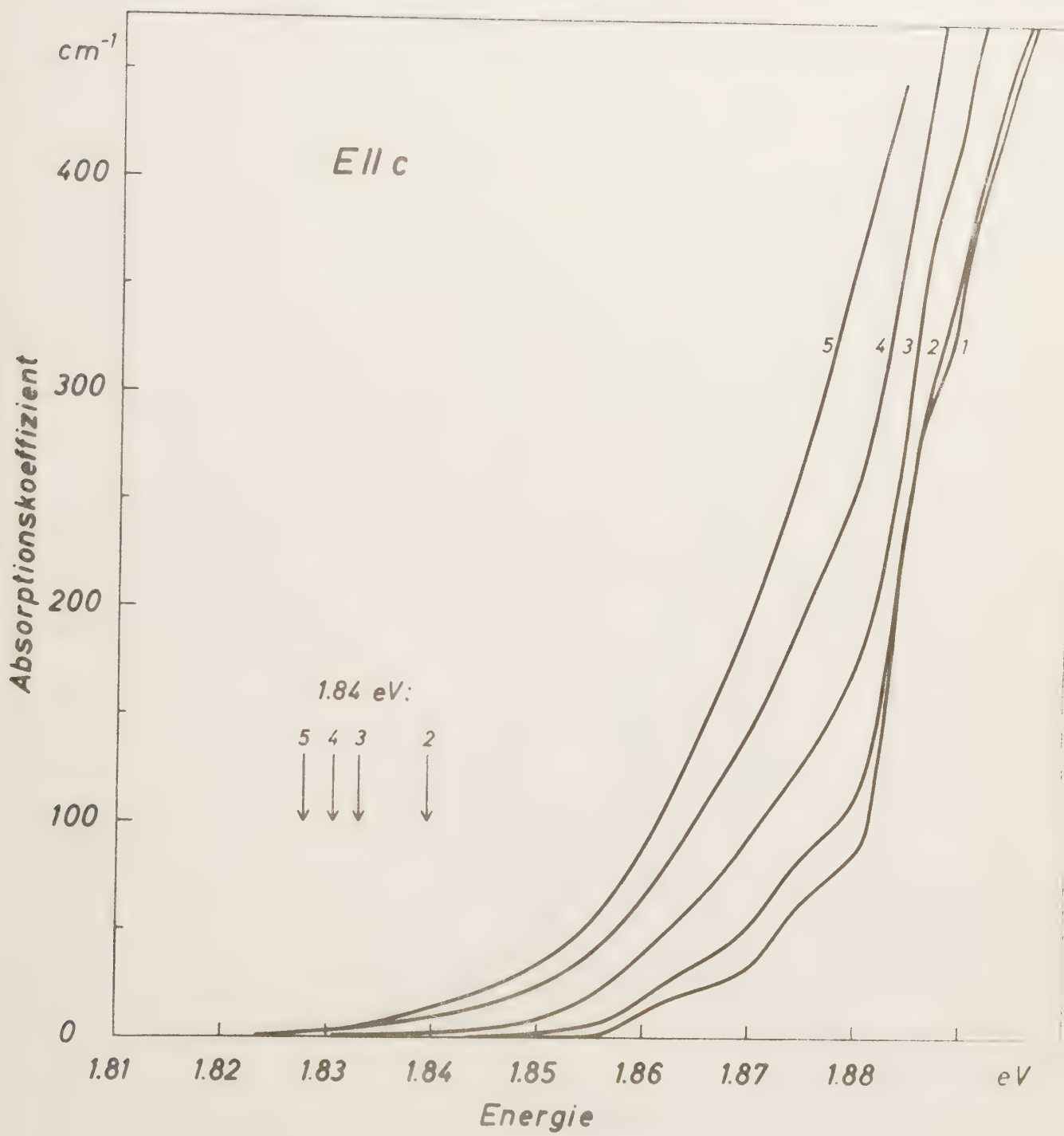


Bild 4

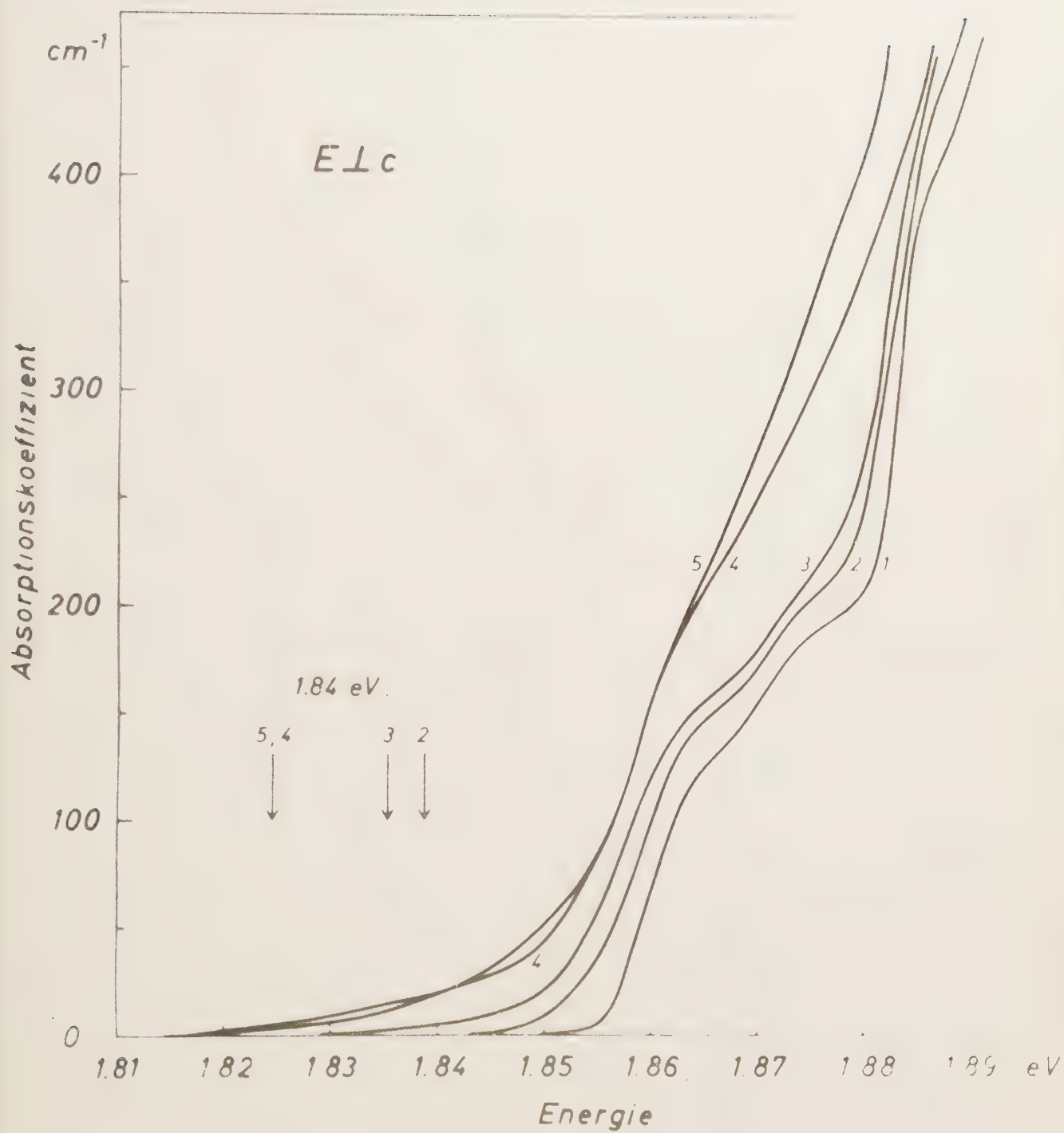


Bild 5

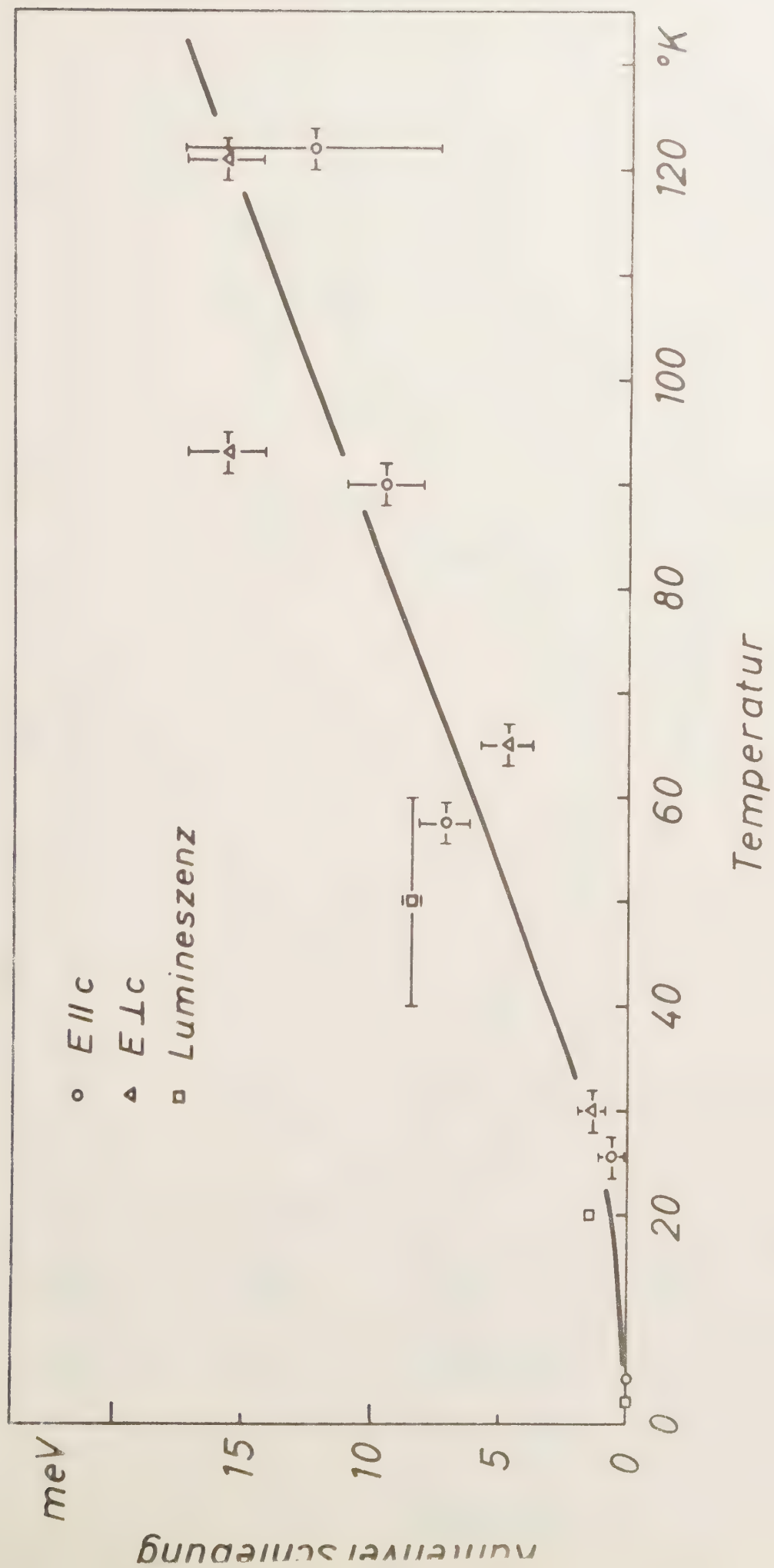


Bild 6

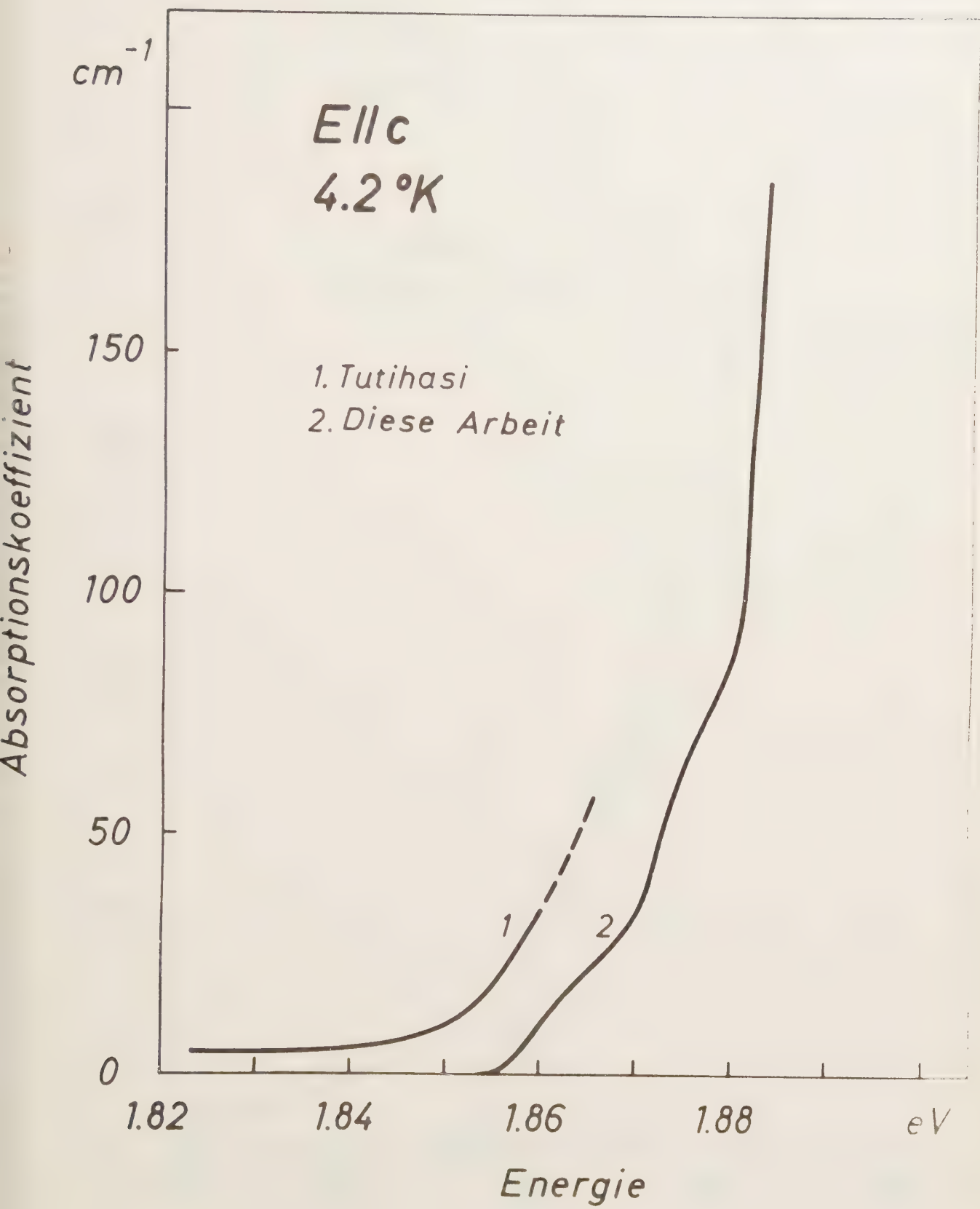
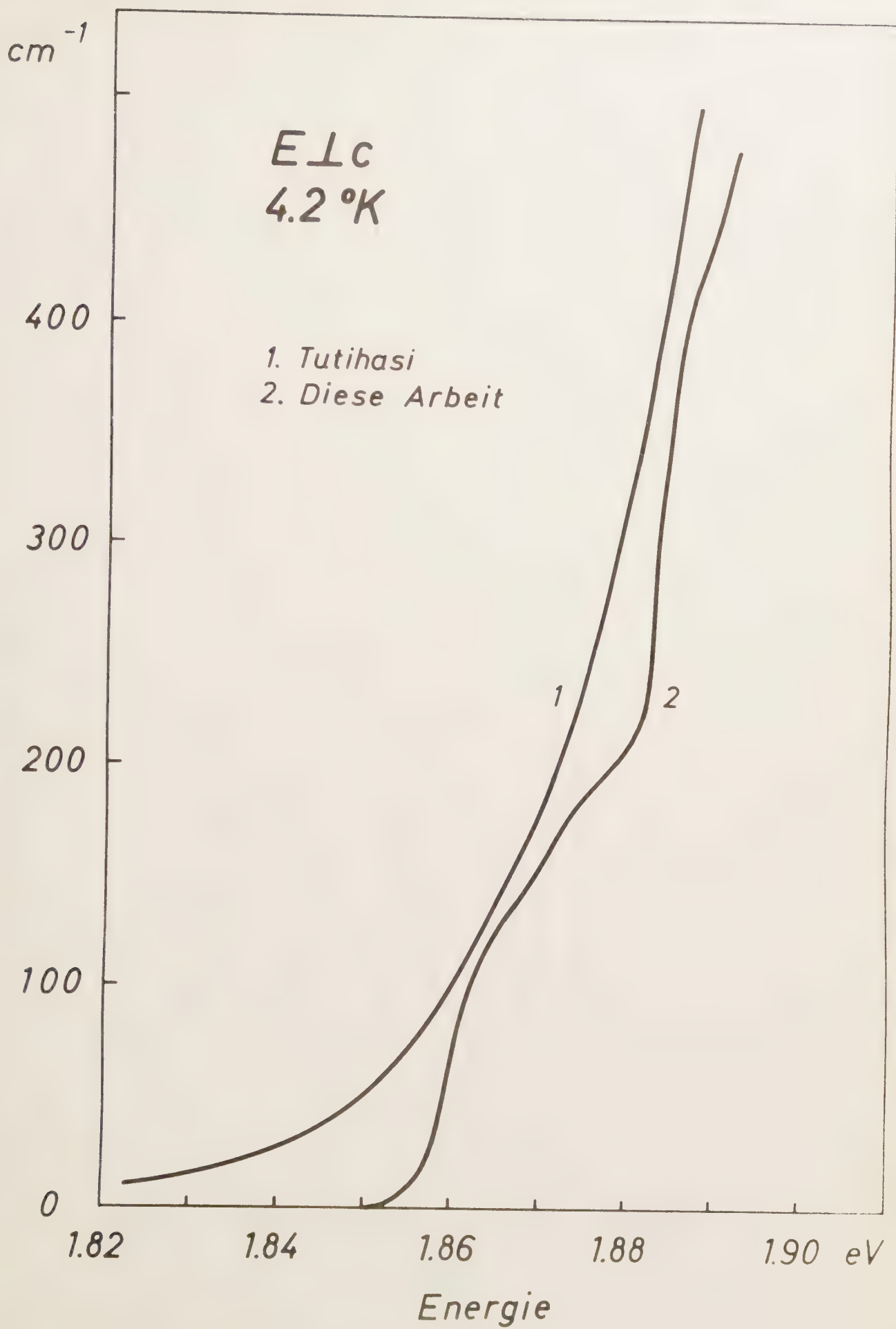


Bild 7



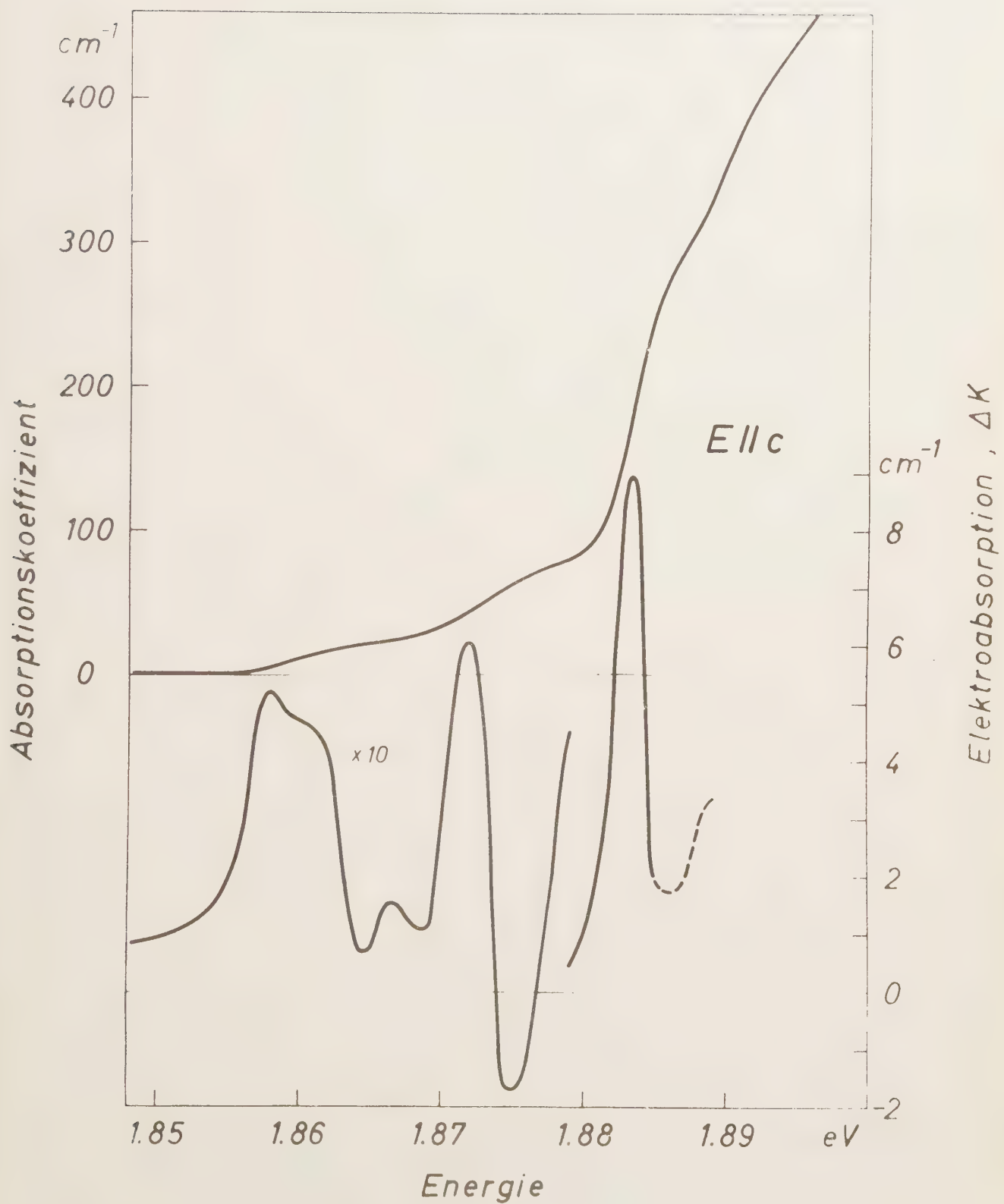


Bild 9

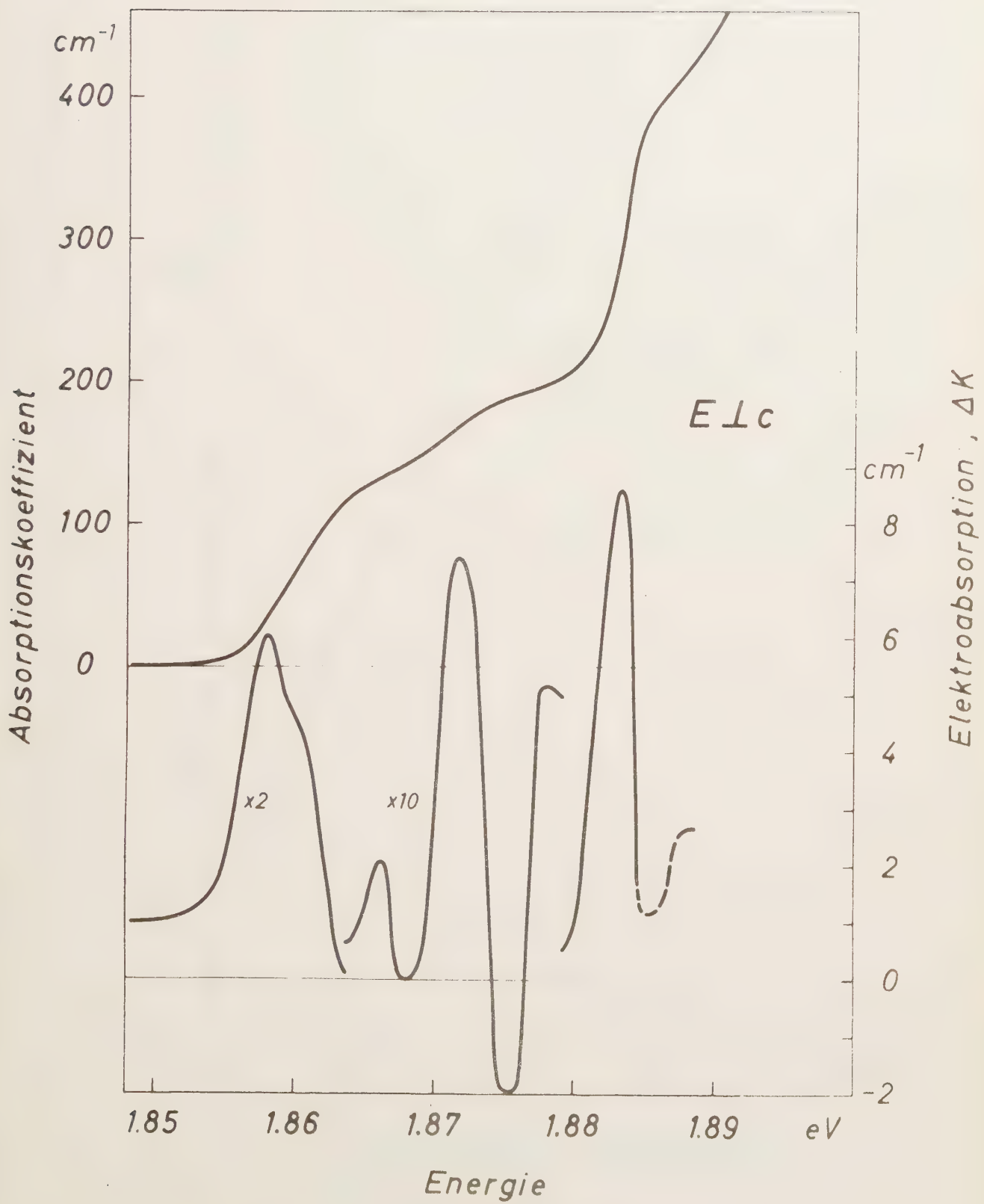


Bild 10

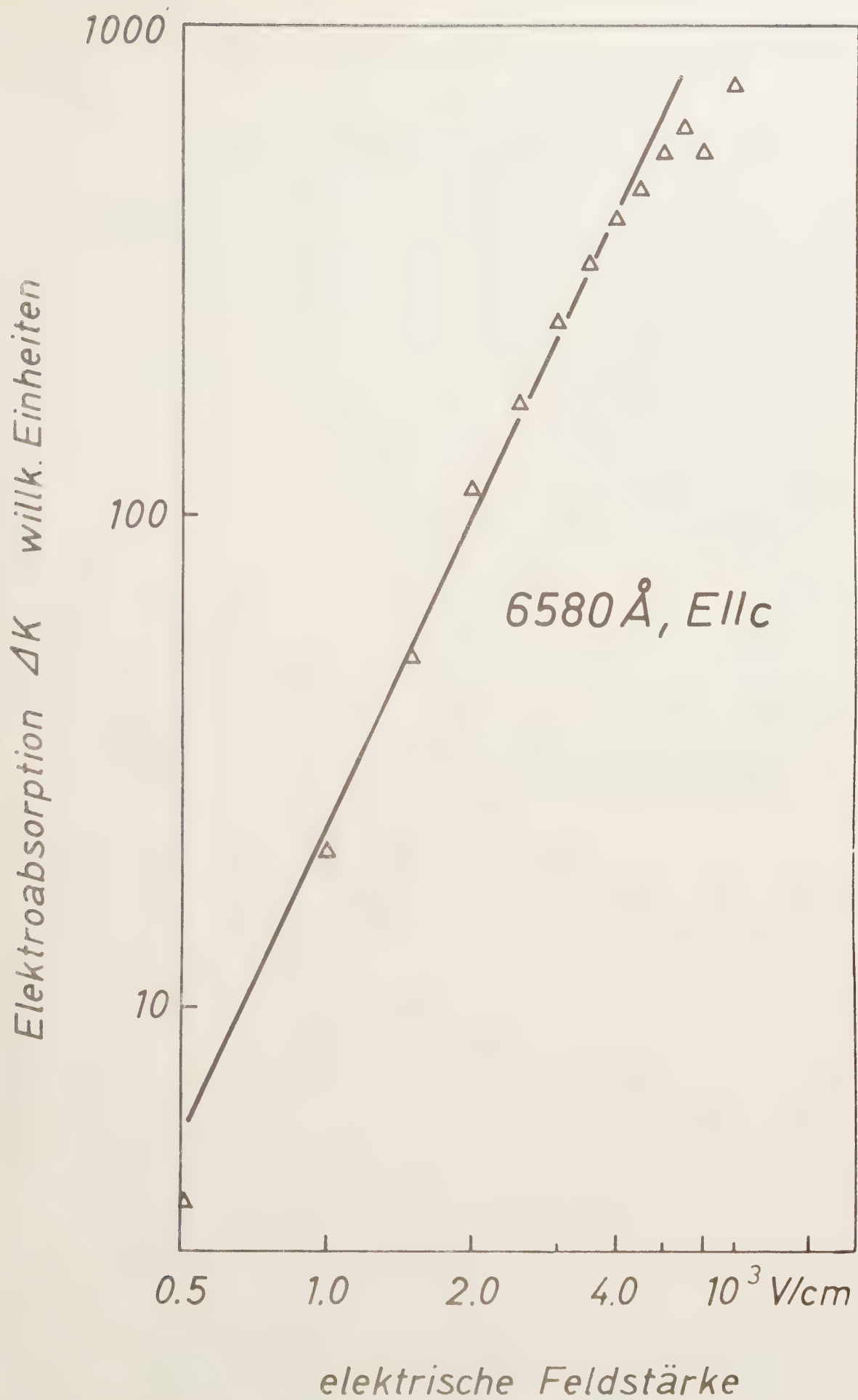
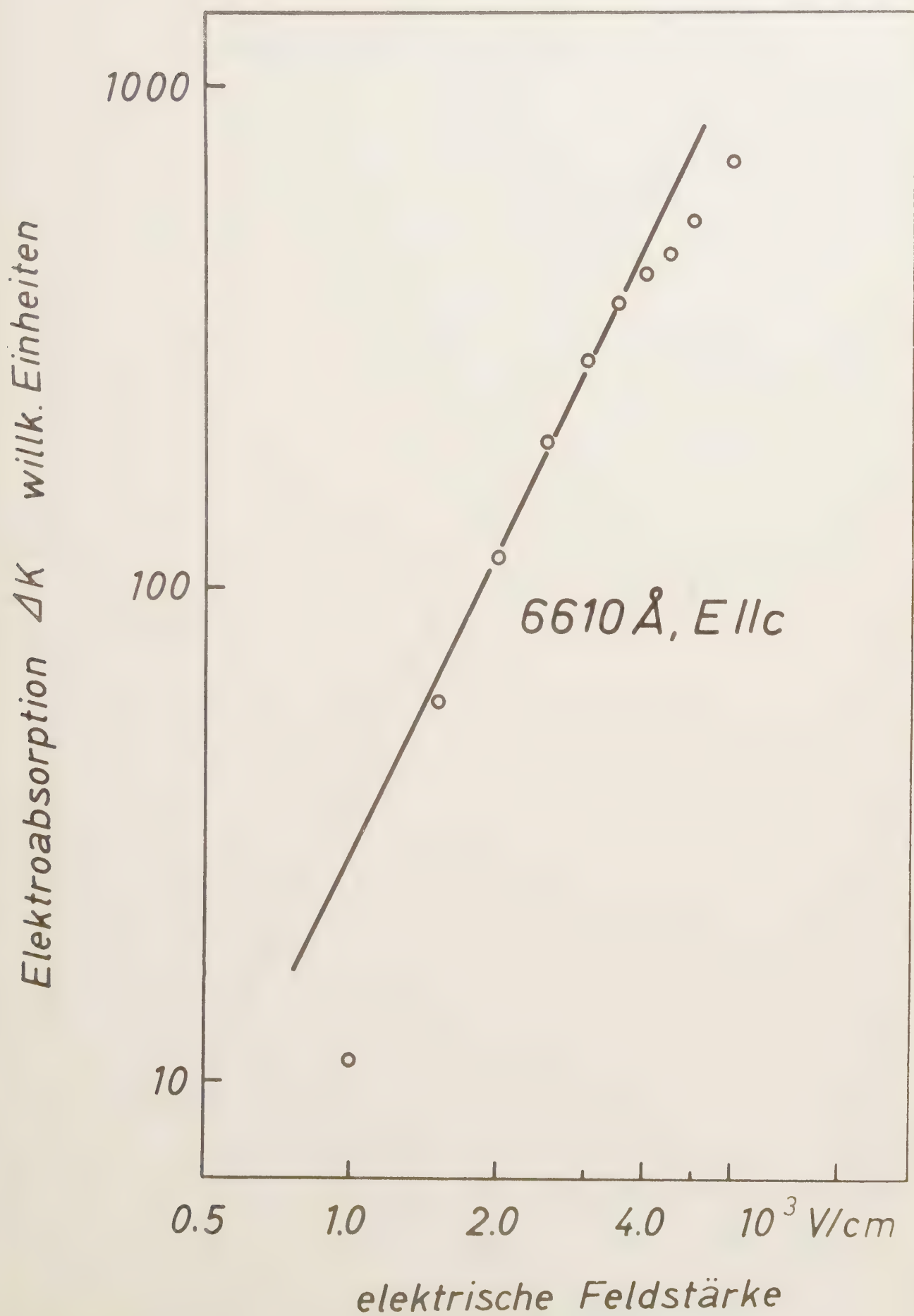
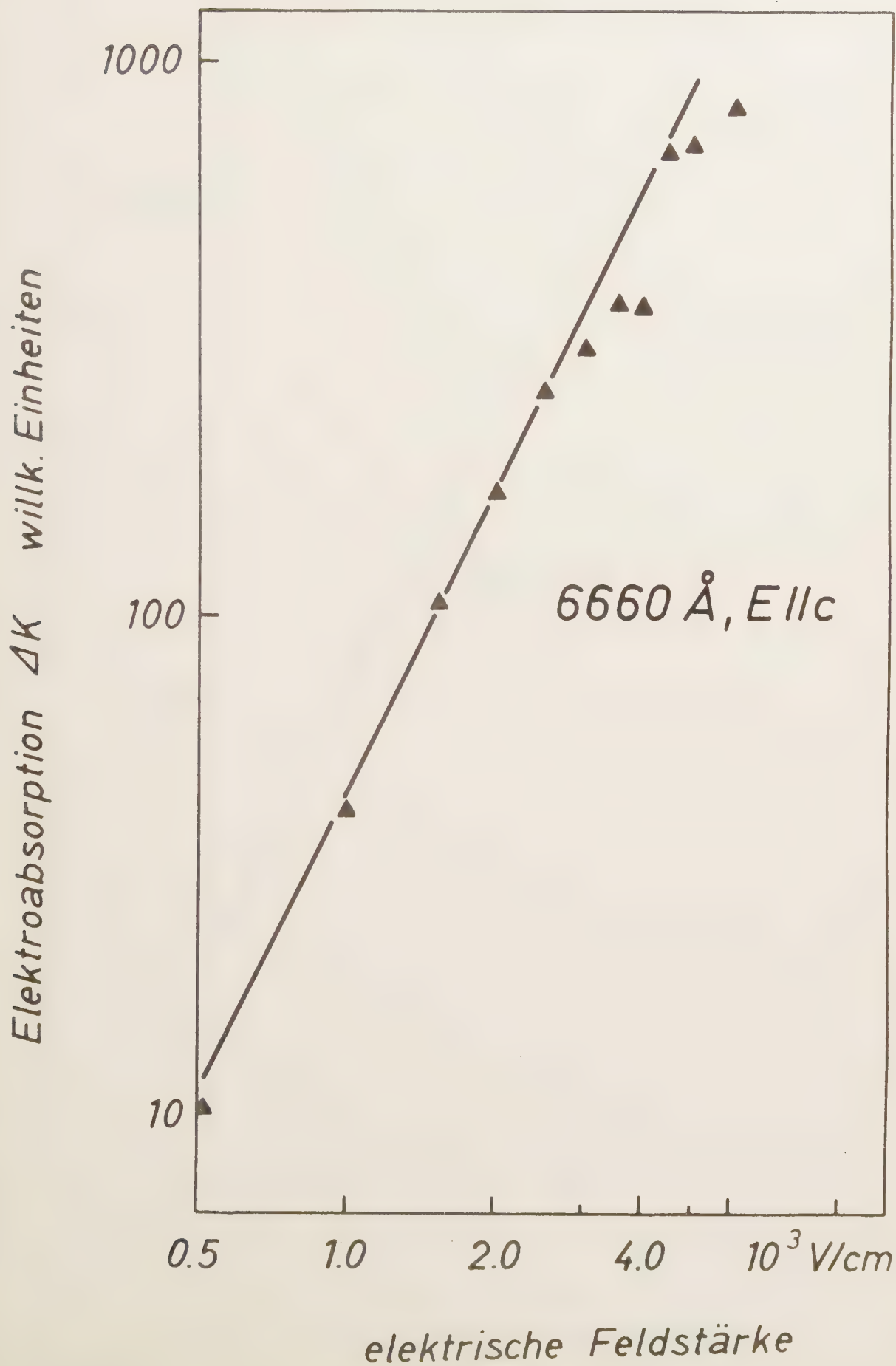
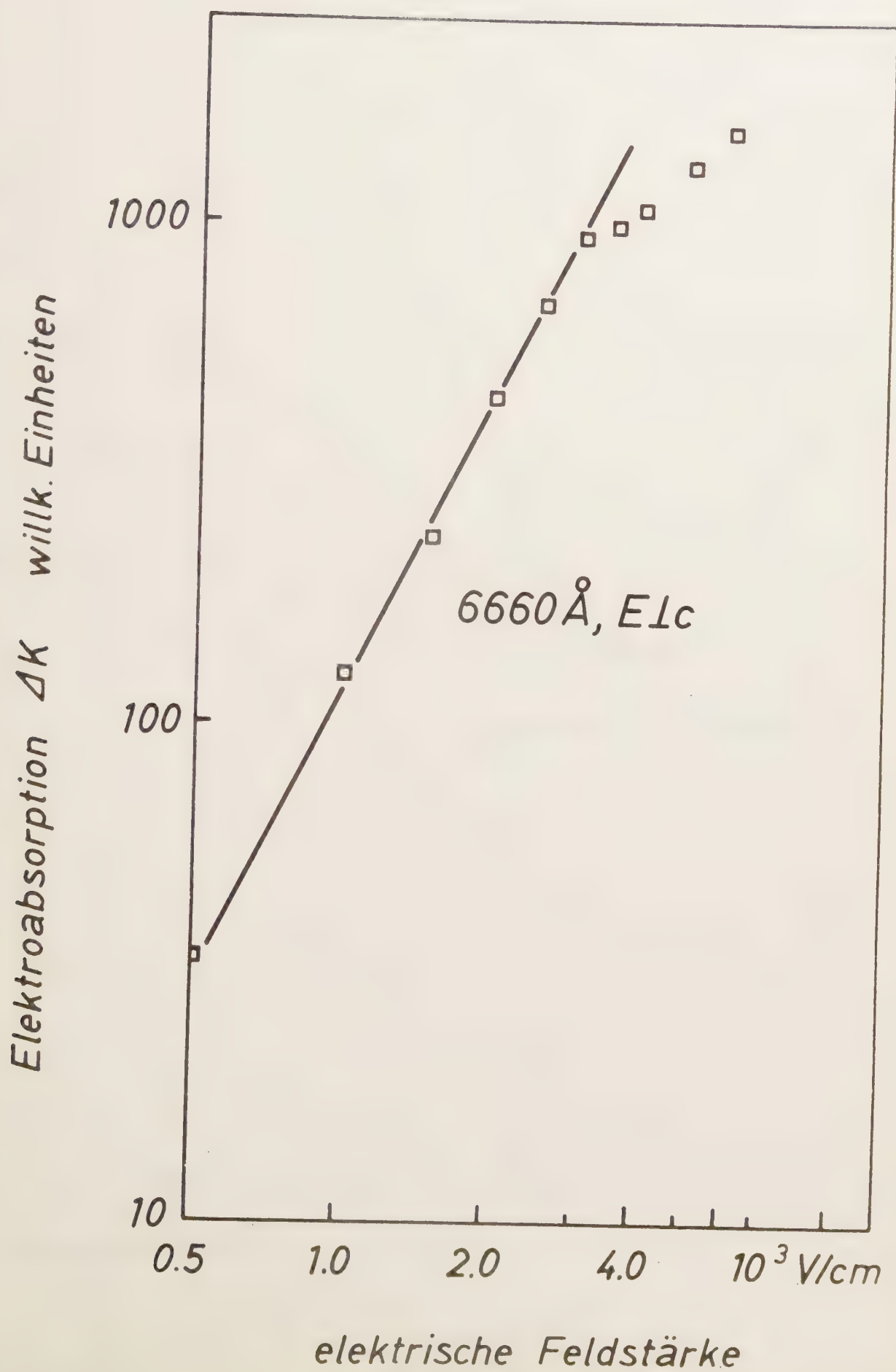


Bild 11 a







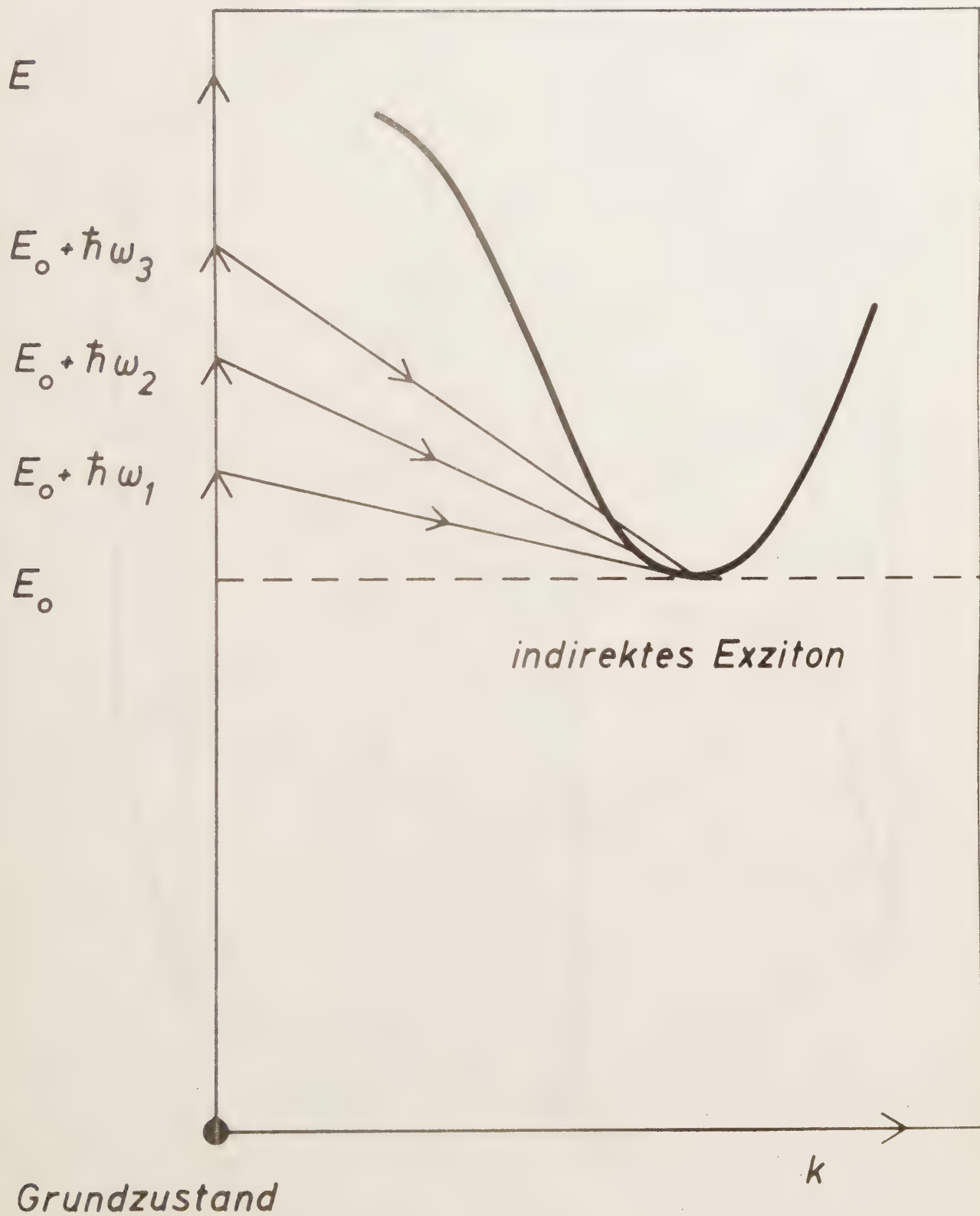


Bild 12

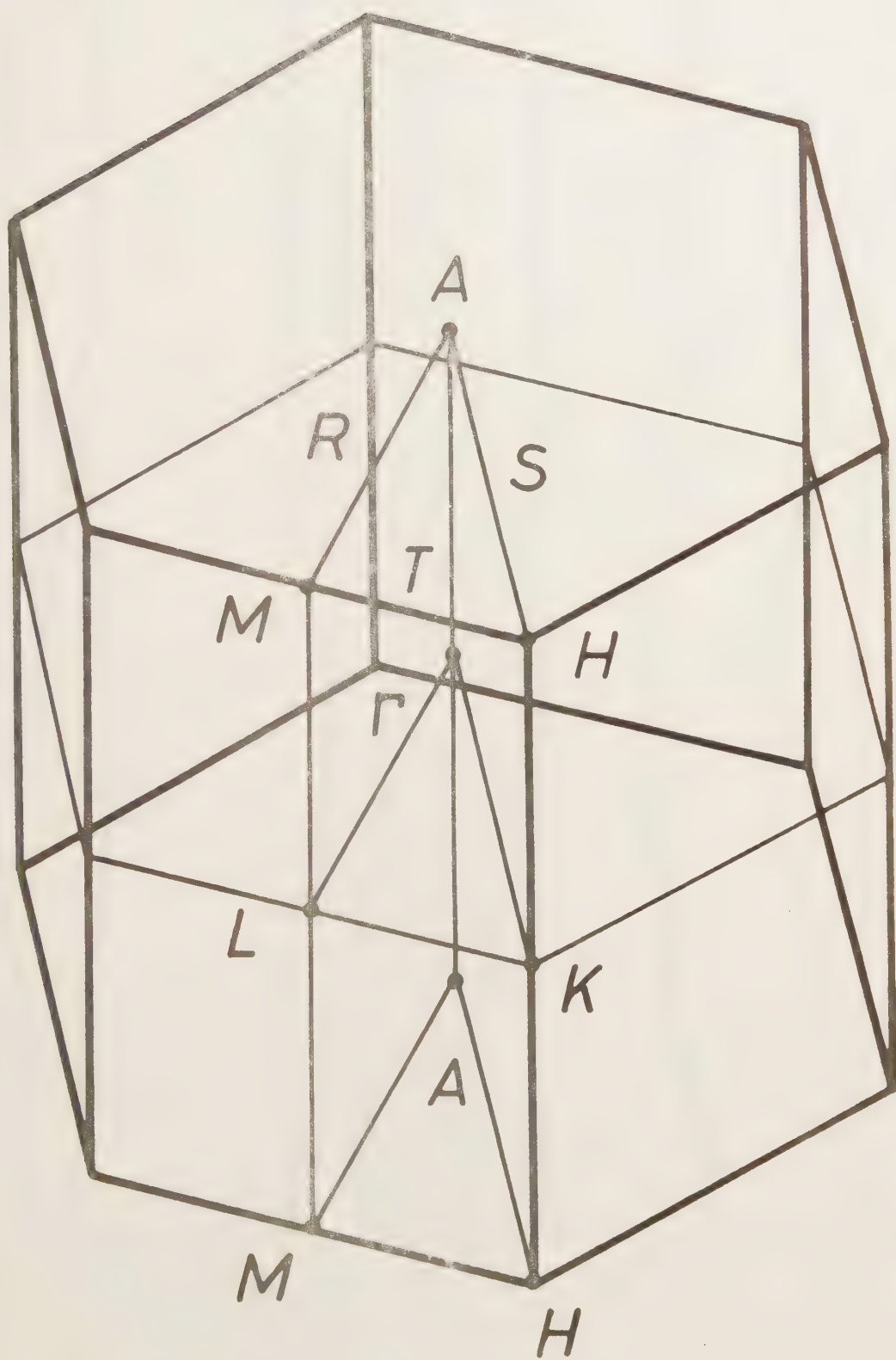


Bild 13 a

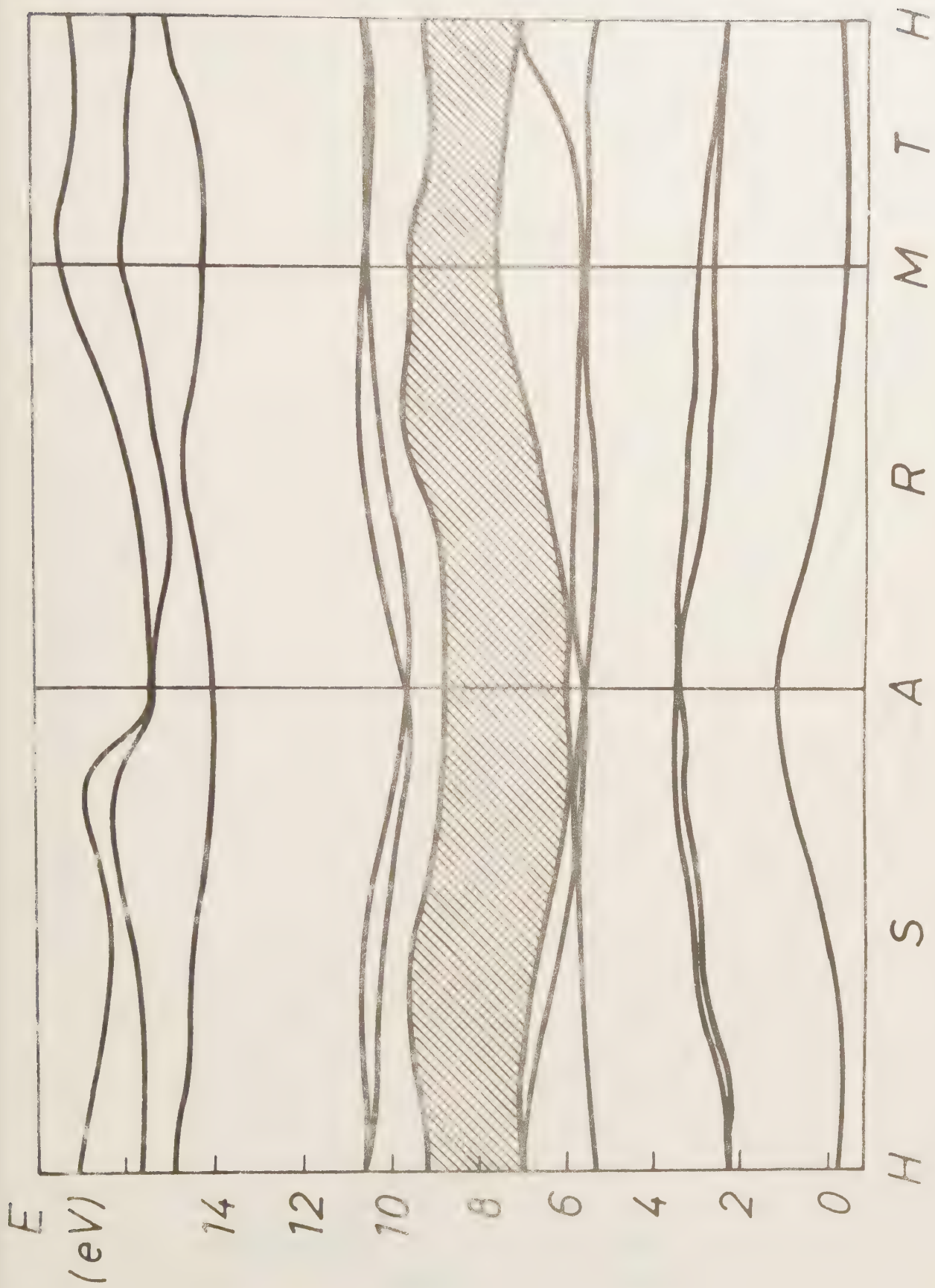
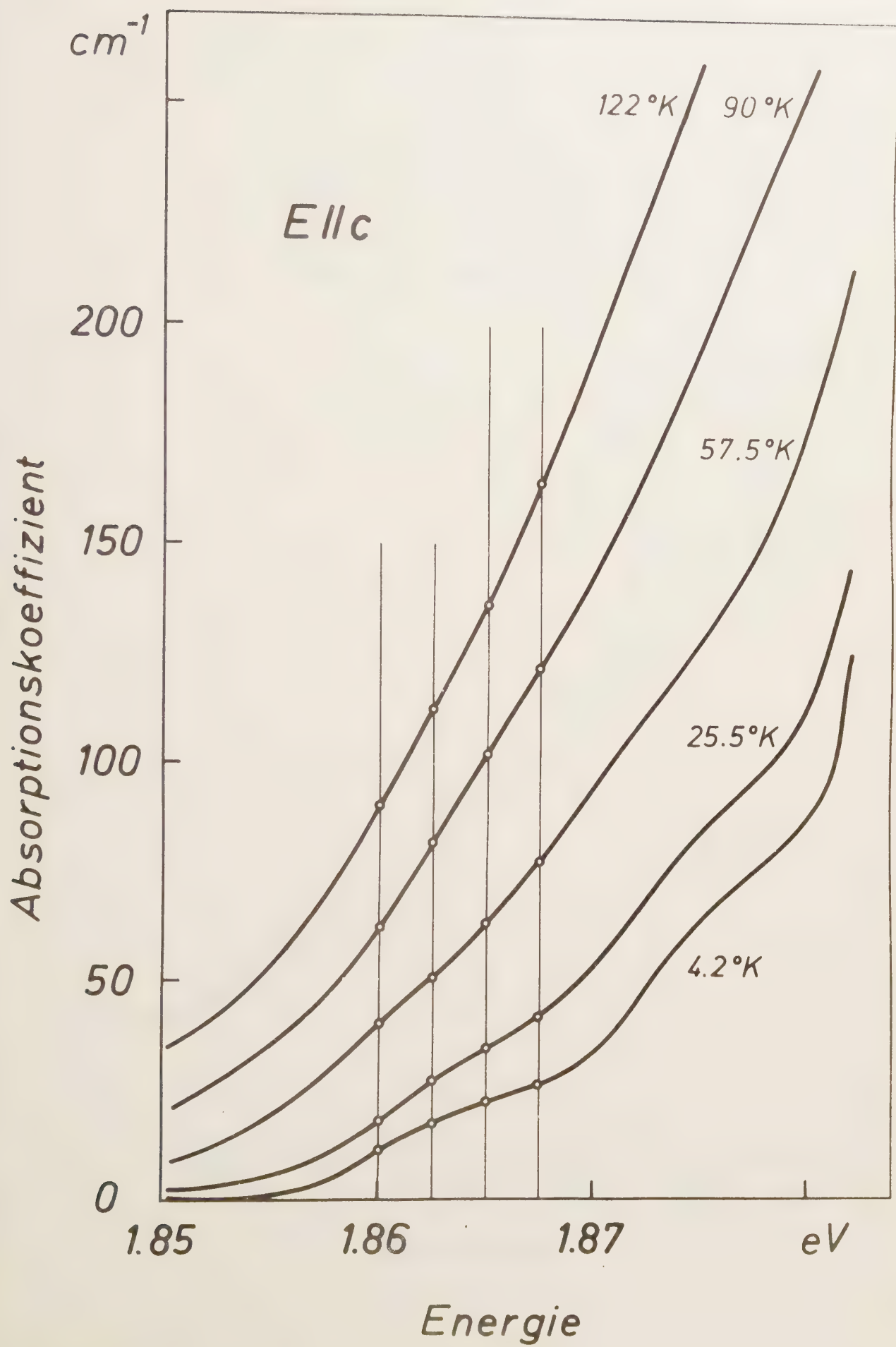


Bild 13 b



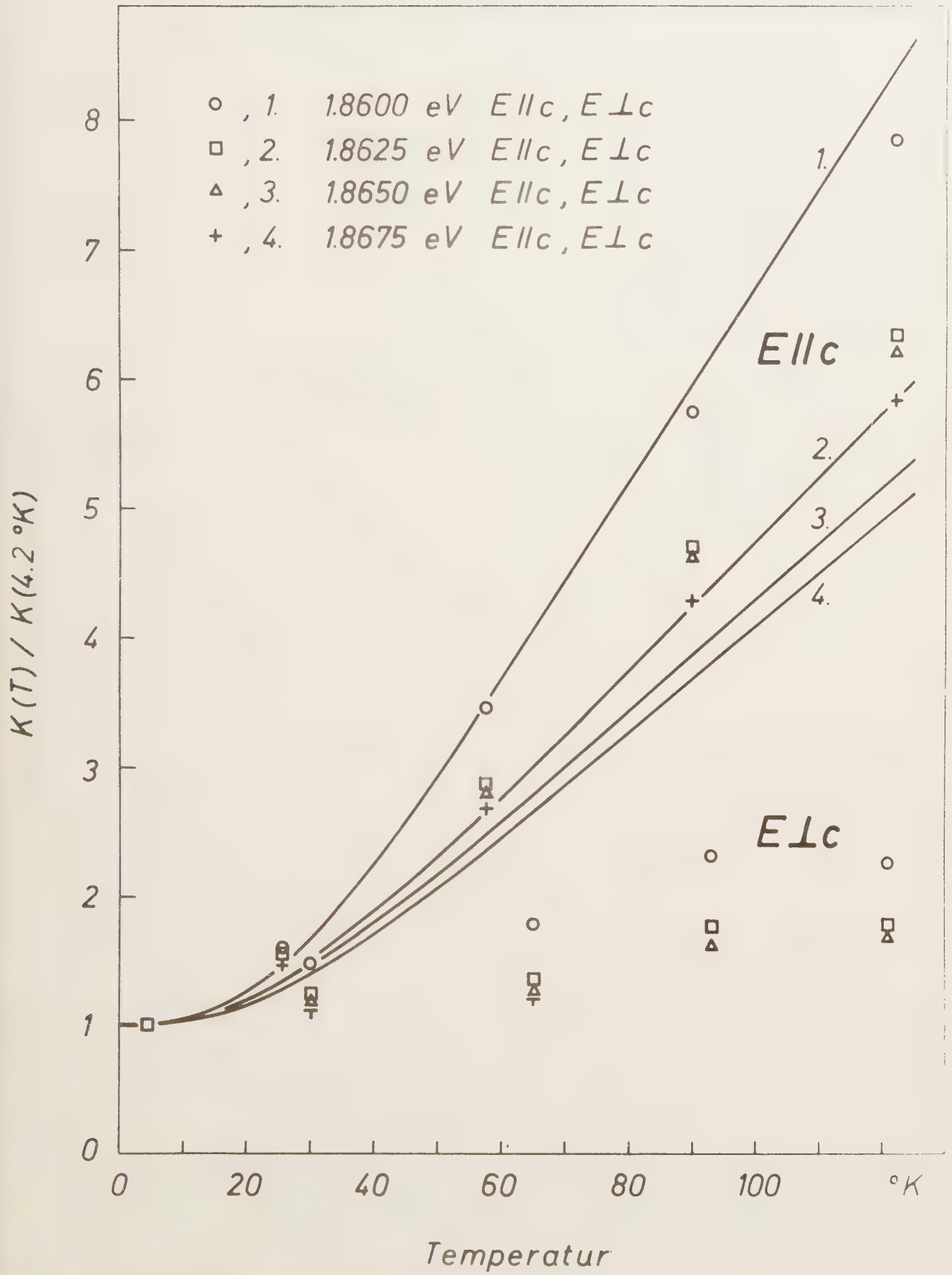


Bild 15

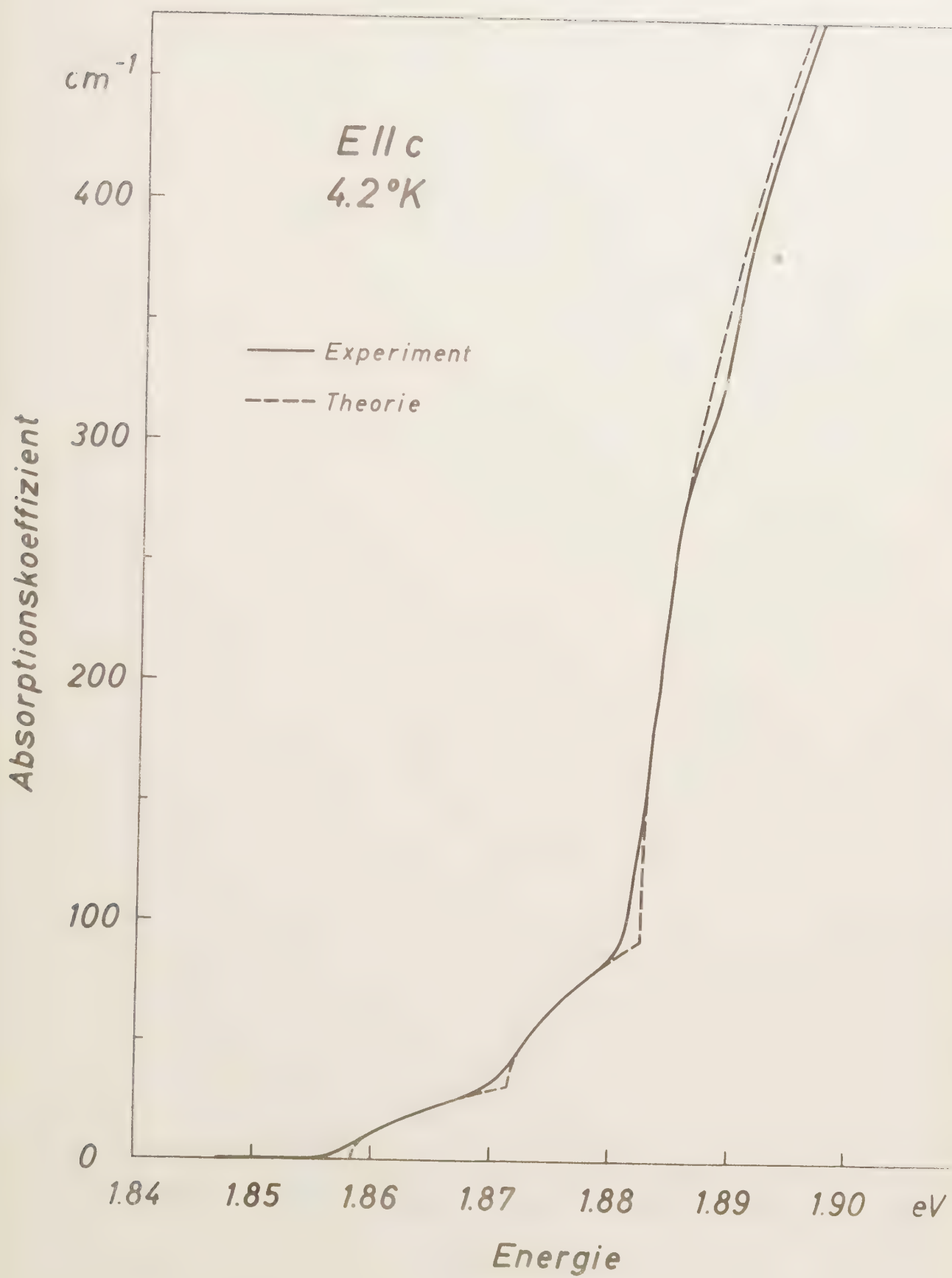


Bild 16

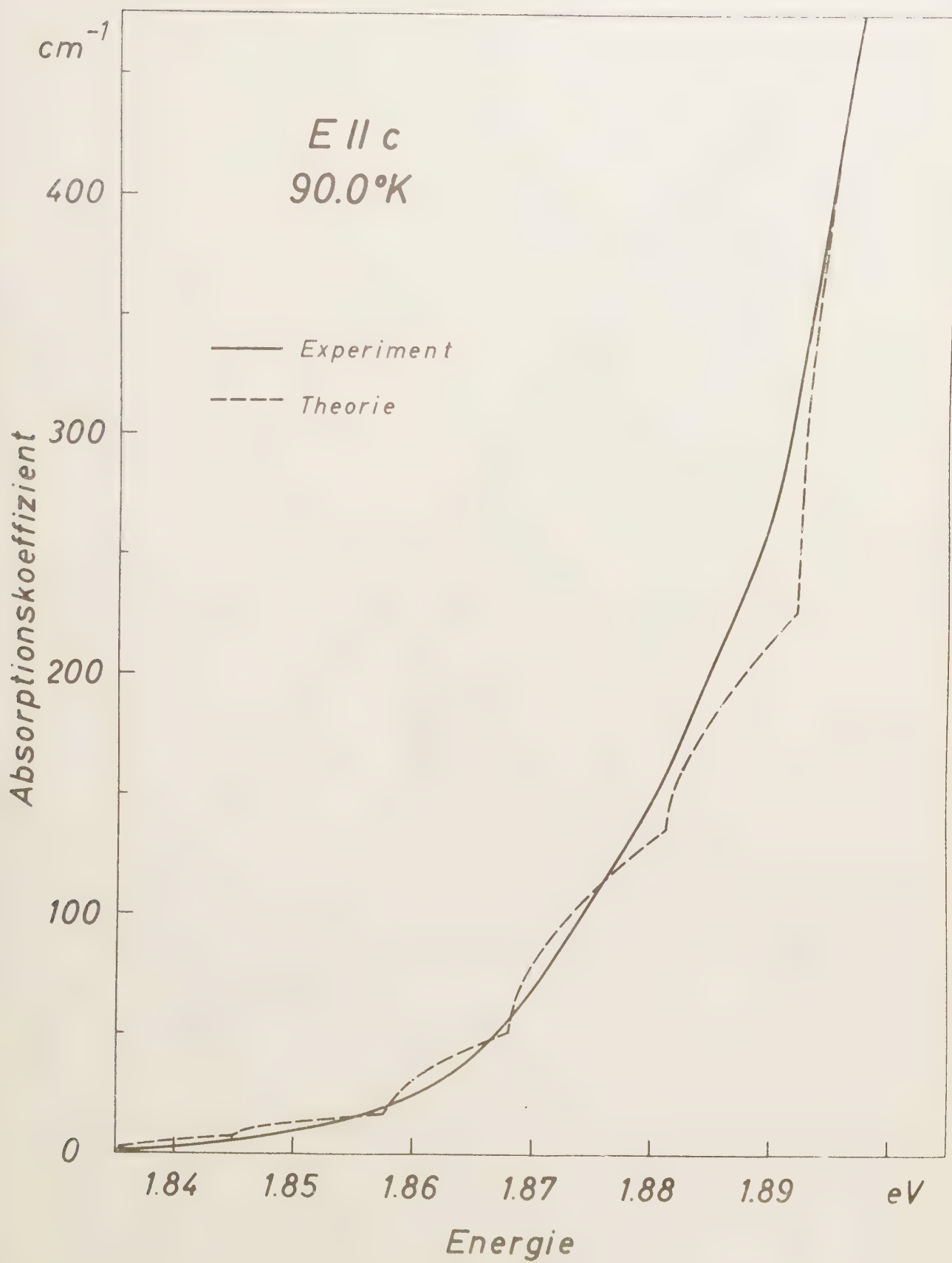


Bild 17

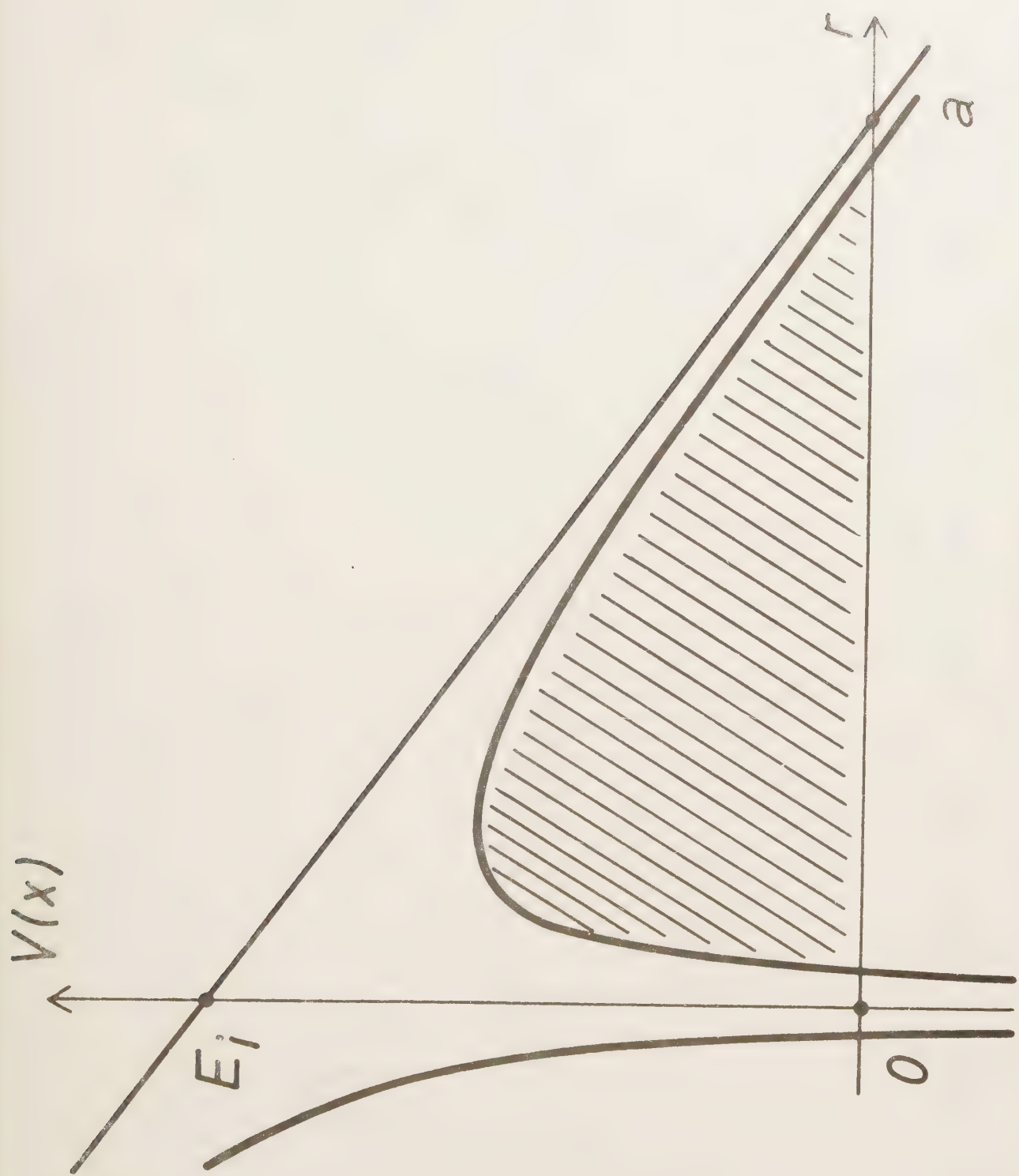
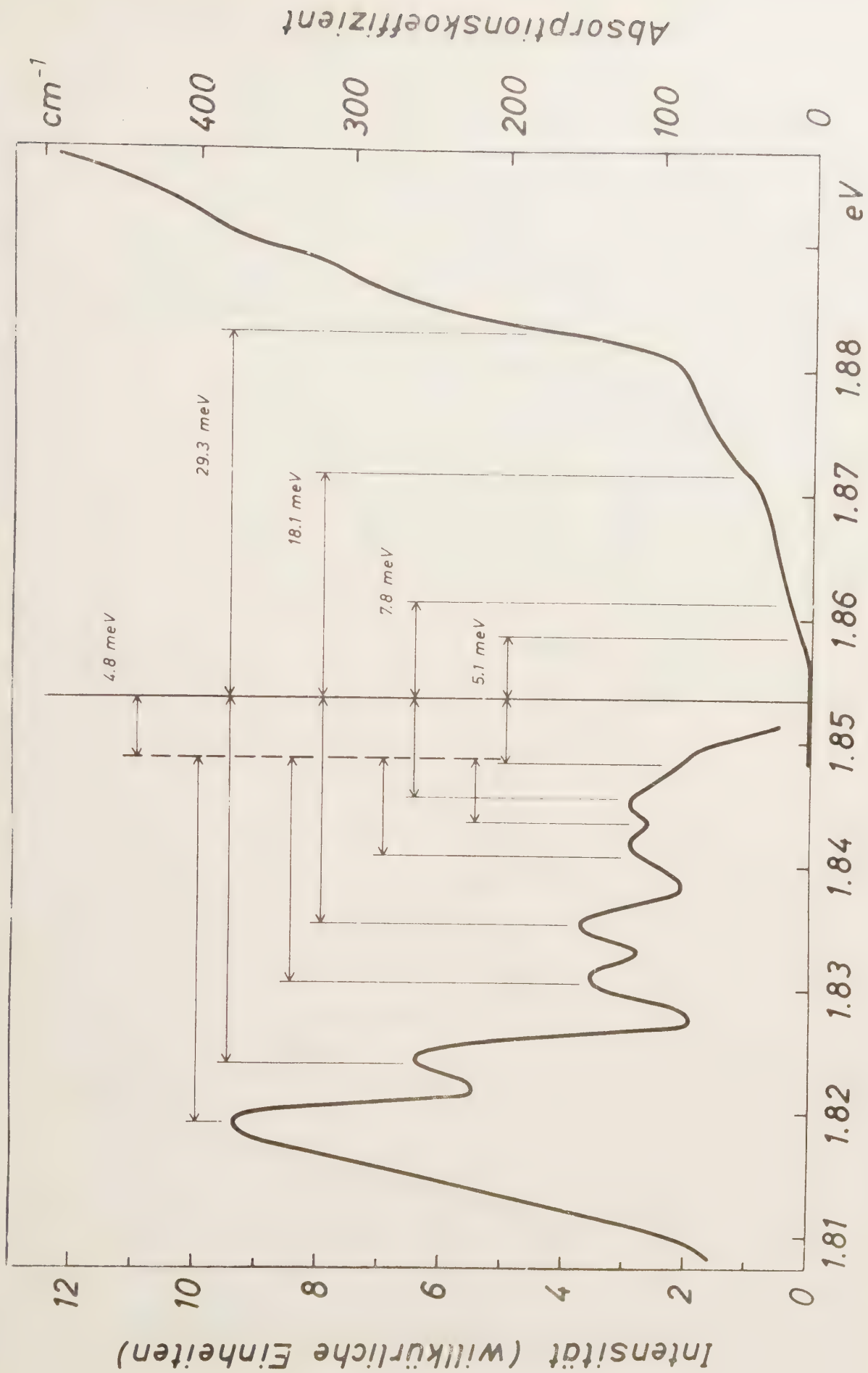


Bild 18



Energie

Bild 19

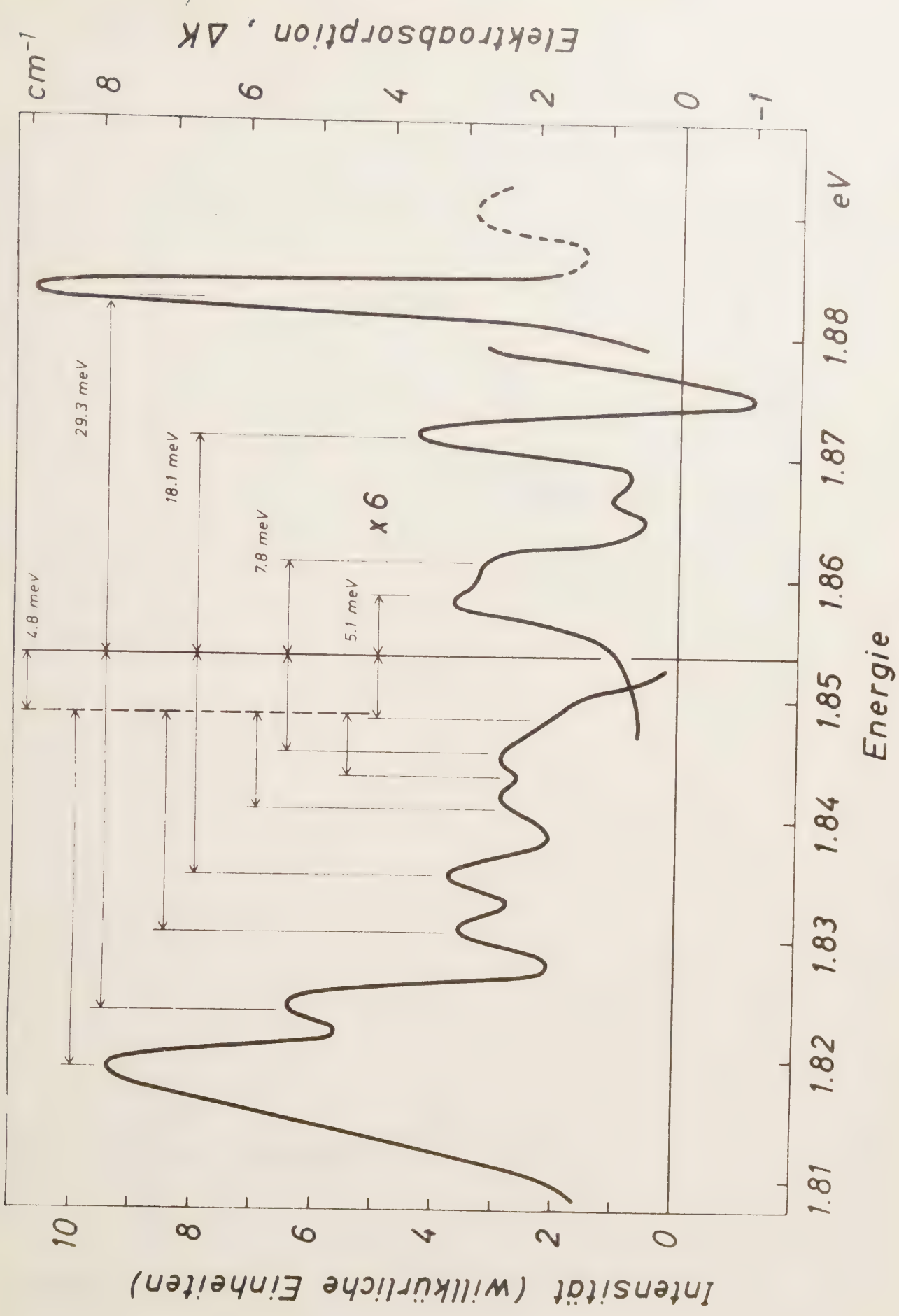


Bild 20

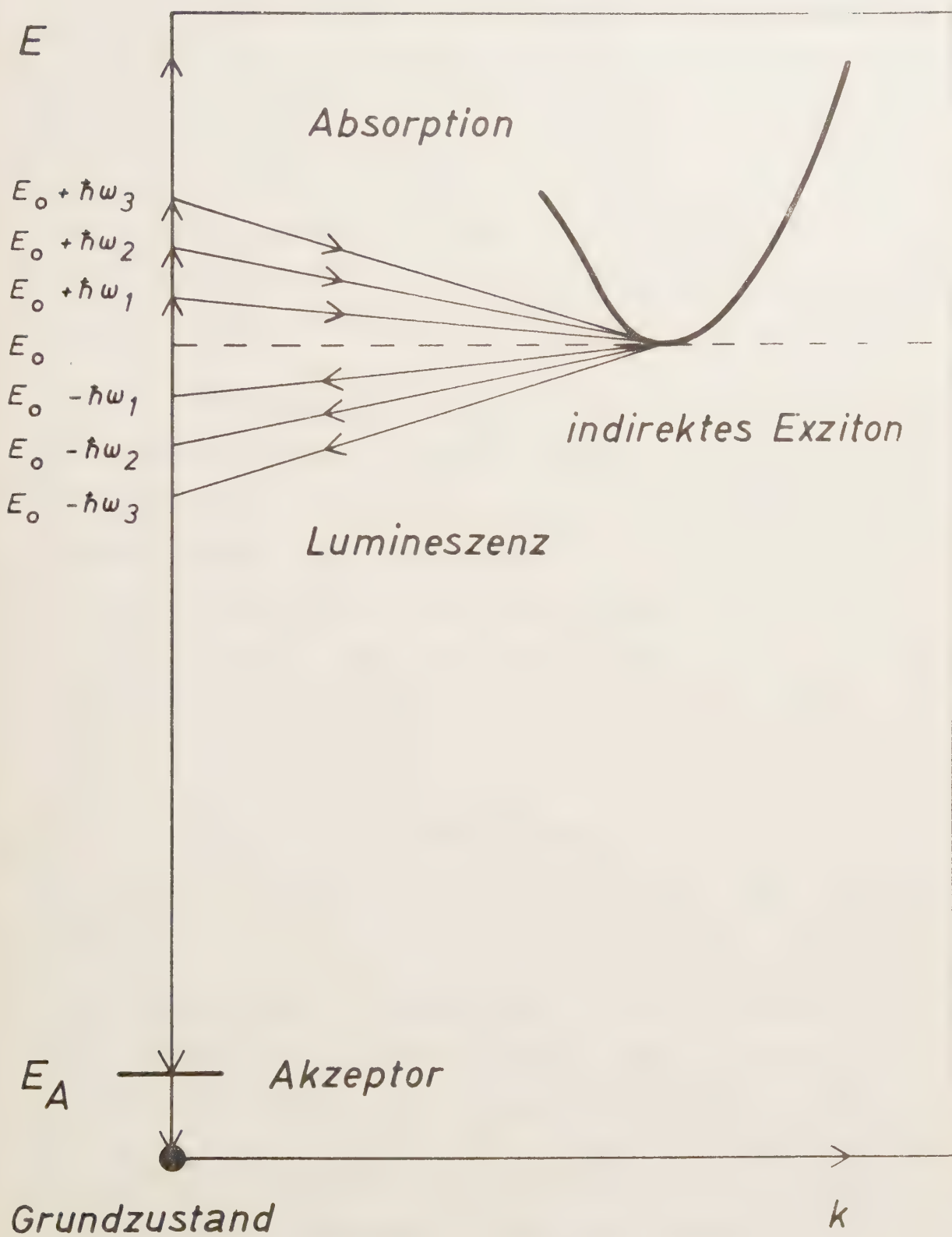


Bild 21

Zum Schluß möchte ich allen danken, die mich bei meiner Arbeit unterstützt haben. Das gilt an erster Stelle Herrn Prof. H. J. Queisser, der meine Arbeit am Physikalischen Institut der Frankfurter Universität ermöglicht und mit ausgedehnten Diskussionen, vielen Ratschlägen und viel persönlicher Ermutigung sehr gefördert hat.

Sehr gefreut hat mich die ständige Bereitschaft zur Zusammenarbeit von Herrn Prof. J. Stuke und Herrn Dr. Gerd Weiser vom zweiten Lehrstuhl des Marburger Physikalischen Instituts.

Von den Frankfurter Kollegen, denen ich allen für ihre Diskussionsbereitschaft und Hilfe dankbar bin, erwähne ich besonders die Herren Dipl.-Phys. Michael Blätte, Dipl.-Phys. Gerhard Güttler, Dr. Ulrich Hein, Dipl.-Phys. Matthias Kautzsch, Klaus Kühler, Dipl.-Phys. Norbert Marschall Dr. Ernst Mohler, Dipl.-Phys. Werner Schairer, Dr. Erich Schönherr, Dr. Eberhard Spiller und Dipl.-Phys. Hartmut Zetsche.

Für die wertvolle und schnelle Hilfe beim Bau und bei der Reparatur der Elektronik möchte ich Herrn H. Vogel sehr danken.

Insbesondere möchte ich auch Frau Annemarie Diefenbach, Frau Ina Pechstein und Frau Rosemarie Winkler erwähnen, die mir die Zeichen- und Schreibarbeit abgenommen haben.

Die Arbeit ist mit Unterstützung des Frankfurter Kristallvereins und der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt worden.

Meine akademischen Lehrer waren an der Technischen Hochschule in Karlsruhe:

Professor M. Barner

Professor F. Stöckmann

Professor W. Buckel

Professor K. Strubecker

Professor G. Falk

Dr. J. Stuke

Professor G. Höhler

Professor J. Weissinger

Professor W. Kofink

Professor H. Wittich

Professor H. Schopper

Professor F. Wolf

und an der Universität Frankfurt am Main:

Dr. E. Spiller

Professor H. J. Queisser

Lebenslauf

Ich bin am 19. Juni 1941 in Aussig an der Elbe, Tschechoslowakei, geboren. Meine Eltern sind Dipl.-Ing. Gerhard Fischer und seine Frau Helene, geb. Stich.

Von 1947 - 1951 besuchte ich die Volksschule in Abens, Kreis Freising, Oberbayern. Anschließend trat ich in das Lessing-Gymnasium in Mannheim ein, wo ich 1960 die Reifeprüfung bestand.

Im Sommersemester 1960 begann ich an der Technischen Hochschule in Karlsruhe Physik zu studieren. Meine Diplomarbeit am Institut für angewandte Physik bei Prof. F. Stöckmann und Dr. J. Stuke hatte Raumladungsströme in Kadmiumsulfid zum Thema. Zu Beginn des Jahres 1966 war mein Studium mit der Diplom-Prüfung abgeschlossen.

Im Juli des gleichen Jahres begann ich am Physikalischen Institut der Universität Frankfurt am Main bei Professor H. J. Queisser mit dieser Dissertation.

